

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-251178

(43)Date of publication of application : 09.09.2003

(51)Int.Cl.

B01J 20/26
B01J 20/28
B01J 20/30
C08F 8/00
C08J 3/24
C08J 5/24
H01G 9/02
H01G 9/035
// H01M 10/40
C08L101:02

(21)Application number : 2002-326888

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 11.11.2002

(72)Inventor : SUMIYA TAKASHI
OTANI KAZUYA

(30)Priority

Priority number : 2001396347 Priority date : 27.12.2001 Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS ABSORBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous absorber having high absorbing ability and gelling ability with respect to various kinds of organic solvents and capable of absorbing and gelling a large amount of organic solvents with a small amount of addition.

SOLUTION: The nonaqueous absorber (B) comprises a polymer (1) crosslinked material (A) containing 20-100 wt.% of a constituent unit having carboxy group and/or a sulfonic acid group in the molecular and in which 30-100 mol.% of proton of the carboxyl group and/or the sulfonic acid group is substituted with onium cation, and a nonaqueous gel comprising the nonaqueous absorber (B) and an organic solvent (2), a nonaqueous absorbing sheet containing the nonaqueous absorber (B) and a nonaqueous absorbing agent comprising the absorber (B) are also provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The nonaqueous absorber characterized by consisting of a bridge formation object (A) of the macromolecule (1) with which the configuration unit which has a carboxyl group and/or a sulfonic group in intramolecular is contained 20 to 100% of the weight, and it comes to permute 30-100-mol% of the proton of this carboxyl group and/or this sulfonic group by the onium cation (B).

[Claim 2] The absorber according to claim 1 said whose onium cation is the 4th class ammonium cation (B).

[Claim 3] The absorber according to claim 1 or 2 said the 4th class ammonium cation of whose is one sort chosen from the group which consists of an aliphatic series system ammonium cation, an imidazolinium cation, and imidazolium ion, or two sorts or more (B).

[Claim 4] Any of claims 1-3 with which the content of the configuration unit which has the carboxyl group and/or sulfonic group of said giant molecule (1) is 40 - 100-mol %, and it comes to permute 50 - 100-mol% of the proton of this carboxyl group and/or this sulfonic group by the onium cation, or the absorber of a publication (B).

[Claim 5] For the polymerization front stirrup of said macromolecule (1), the permutation according [the above (A)] to said onium cation is any of claims 1-4 from which it carries out in the phase after a polymerization, and comes to be obtained, or the absorber of a publication (B).

[Claim 6] Any of claims 1-5 whose liquid capacity to the organic solvent chosen from the group which consists of propylene carbonate, gamma-butyrolactone, a methanol, and ethanol is 10g - 1,000 g/g, or the absorber of a publication (B).

[Claim 7] Nonaqueous gel which consists of any of claims 1-6, an absorber (B) of a publication, and an organic solvent (2) (C).

[Claim 8] Gel according to claim 7 which is one sort chosen from the group which said organic solvent (2) becomes from an alcoholic system organic solvent, a glycol system organic solvent, a carbonate system organic solvent, a ketone system organic solvent, ether system organic solvents, an aliphatic hydrocarbon system organic solvent, an aromatic hydrocarbon system organic solvent, a carboxylate system organic solvent, a lactone system organic solvent, and a lactam system organic solvent, or two sorts or more (C).

[Claim 9] The configuration unit which has a carboxyl group and/or a sulfonic group in intramolecular is contained 20 to 100% of the weight. And 30-100-mol% of the proton of this carboxyl group and/or this sulfonic group dissolves the macromolecule (1) which it comes to permute by the onium cation into said organic solvent (2). [whether a bridge is constructed using one or two bridge formation means or more which are chosen from the group which consists of bridge formation by the cross linking agent, bridge formation by the exposure of ultraviolet rays and a radiation, and bridge formation by heating, and] Or the carboxylic-acid radical and/or 20 - 100 % of the weight of sulfonic group content monomers which permuted the 30-100-mol % of proton by the onium cation, And the manufacturing method of the gel (C) according to claim 7 or 8 to which a cross linking agent carries out the bottom polymerization of existence of the 0 - 80 % of the weight of the monomers in which other copolymerization is possible in the above (2) as occasion demands.

[Claim 10] Any of claims 1-8, the absorber (B) of a publication and a nonwoven fabric, textile fabrics, paper, the nonaqueous absorption sheet that consists of a base material chosen from the group which consists of a film (D).

[Claim 11] The configuration unit which has a carboxylic-acid radical and/or a sulfonic group in intramolecular is contained 20 to 100% of the weight. 30-100-mol% of the proton of this carboxylic-acid radical and/or this

sulfonic group and the macromolecule (1) which it comes to permute by the onium cation To one or two base materials or more which are chosen from the group which consists of a nonwoven fabric, textile fabrics, paper, and a film, sinking in and/or after carrying out coating, Bridge formation by the exposure of bridge formation by the cross linking agent, ultraviolet rays, an electron ray, a gamma ray, etc., [whether a bridge is constructed in ** (1) using one or two bridge formation means or more which are chosen from the group which consists of bridge formation by heating, and] Or the carboxylic acid and/or 20 - 100 % of the weight of sulfonic-acid content monomers which permuted the 30-100-mol % of proton by the onium cation, The mixed solution which consists of 0 - 80 % of the weight, and a cross linking agent the monomer in which other copolymerization is possible The manufacturing method of the sheet (D) according to claim 10 which carries out the polymerization of this base material to the above-mentioned base material using one or two means or more which are chosen from the group which consists of use of a polymerization initiator, an exposure of ultraviolet rays and a radiation, and heating sinking in and/or after carrying out coating.

[Claim 12] The nonaqueous absorbent which has the shape of a particle the configuration of whose it consists of any of claims 1-8, or an absorber (B) of a publication, and is the mean particle diameter of 1-5,000 micrometers (E).

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nonaqueous absorber which consists of a bridge formation object of a specific presentation and its nonaqueous absorption gel, a nonaqueous absorption sheet, and a nonaqueous absorbent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the bridge formation object of a sodium polyacrylate salt is used for various applications as absorptivity resin from the former, although the absorbed amount about water or urine is high, since resin does not swell at all about an organic solvent, by this presentation, it is not applied as the absorbent or gelling agent of these organic solvents. As bridge formation resin which absorbs an organic solvent, ** dialkylamino alkyl (meta) acrylate, The cross linked polymer of the 3rd class or the 4th class amino-group content monomers, such as acryloyl trialkyl ammonium chloride, (patent reference 1), (Meta) ** The alcoholic absorbent which consists of a bridge formation object of the copolymer of the vinyl monomer which has said account content monomer of the 3rd class amino and carboxyl group (patent reference 2), ** The oil absorption agent which consists of a bridge formation object of the acrylate (meta) of the monovalent fatty alcohol of carbon numbers 10-16, or a bridge formation object of a nine or less-solubility parameter monomer (patent reference 3), ** The absorbent resin (patent reference 4) which consists of bridge formation objects, such as alkoxy alkyl (meta) acrylate, or a bridge formation object of N-vinyl lactam, the absorbent resin (patent reference 5) which consists of a bridge formation object of a **N-vinyl acetamide are proposed. moreover, in the field of a lithium cell or a capacitor As the electrolytic solution, polar organic solvents, such as propylene carbonate and gamma-butyrolactone, are used. Usually, for thin-shape-izing (casing loess etc. is the purpose) of a cell etc., the liquid spill prevention at the time of breakage, etc. As a macromolecule for the needs which make this organic solvent gel to be strong, and make the electrolytic solution gel ** A polyalkylene oxide system bridge formation object (a PEO system is called below) (patent reference 6), ** The poly acrylic nitril system bridge formation object (a PAN system is called below) (patent reference 7), ** polyacrylic ester system bridge formation object, the approach (patent reference 8) of using the polymer of the same presentation as the aforementioned ** as a gelling agent of the electrolytic solution, etc. are proposed.

[0003]

[Patent reference 1] JP,58-154709,A [the patent reference 2] JP,60-179410,A [the patent reference 3] JP,4-100539,A [the patent reference 4] JP,11-35632,A [the patent reference 5] JP,4-230250,A [the patent reference 6] JP,62-285954,A [the patent reference 7] JP,8-264205,A [the patent reference 8] JP,2000-331533,A [0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although the bridge formation object of ** showed the comparatively high absorbed amount to alcohol, not only an absorbed amount is low, but about organic solvents other than alcohol, for example, propylene carbonate, gamma-butyrolactone, toluene, etc., this kind of cation polymer had the trouble that pH was not suitable for the application of which decomposition of an ester group tends [very] to take place in four or more fields, and the endurance of polymers, such as a gelling agent of the electrolytic solution, is required with the intramolecular interaction of the amino group and an ester group. Moreover, it is related with the bridge formation object of the polymer of ** - **. Since these polymers are polymers of a non-ion system fundamentally and dissociation of a polymer does not take place with said target organic solvent, In order the target absorptive power and the target gelation force over an organic solvent are weak, absorb these organic solvents and to gel Addition of a lot of polymers was needed, when it was used for

the application of about [being noneconomic], a cell, a capacitor, etc., the conductivity of the electrolytic solution fell by addition of a lot of polymers, and there was a trouble of worsening an electrical property. Furthermore, although the lithium cell and the capacitor are used for a cellular phone, a computer, various home electronics, etc., when the electrolytic solution of an organic solvent system leaks, a toxic gas occurs, the base of other ICs, a semi-conductor, etc. is polluted, or they have the problem of igniting depending on the case. The request of the development about the sheet which there is very little liquid capacity to these electrolytic solutions, only a nonwoven fabric sheet is not only proposed, but can completely defend with a nonwoven fabric practically about prevention of a liquid spill of these electrolytic solutions when a liquid spill takes place so much, but can carry out liquid retaining of these organic solvents so much was strong.

[0005]

[Means for Solving the Problem] As a result of this invention persons' inquiring wholeheartedly in view of the above-mentioned situation, the nonaqueous absorber which consists of a bridge formation object of a specific presentation had very high absorptive power and gelation force over said organic solvent, and an organic solvent's being absorbed so much or being gelled by little addition, and the sheet containing this nonaqueous absorber reached [that the liquid capacity of said organic solvent is very high, and the liquid retaining of the organic solvent can be carried out so much, and] header this invention. Namely, this invention has the configuration unit which has a carboxyl group and/or a sulfonic group in intramolecular 20 to 100% of the weight. And this carboxyl group And/or, nonaqueous gel which becomes the nonaqueous (absorber B); list characterized by 30-100-mol% of the proton of this sulfonic group consisting of a bridge formation object (A) of the macromolecule (1) which it comes to permute by the onium cation from ** (B) and an organic solvent (2) (C); ** (B) they are nonaqueous absorption (sheet D); nonaqueous absorbent [which consists of ** (B)] (E); to contain, and these manufacturing methods.

[0006]

[Embodiment of the Invention] It sets to this invention, and specified quantity content of the configuration unit which has a carboxyl group and/or a sulfonic group in intramolecular in order for a nonaqueous absorber (B) to make the target organic solvent absorb and gel is carried out, and the proton of this carboxyl group and/or this sulfonic group is characterized by consisting of a bridge formation object (A) of the macromolecule (1) which it comes to permute by the specified quantity onium cation. As a configuration unit (a) which has a carboxyl group and/or a sulfonic group Monomer [, for example, (meta), an acrylic acid, which has a carboxyl group, ethacrylic acid, A crotonic acid, a sorbic acid, a maleic acid, an itaconic acid, a fumaric acid, a cinnamic acid, And], such as those anhydrides; Sulfonic group content monomer [, for example, an aliphatic series vinyl sulfonic-acid [vinyl sulfonic acid,], such as an allyl compound sulfonic acid, a vinyltoluene sulfonic acid, and a styrene sulfonic acid, Acrylate mold sulfonic-acid [sulfoethyl (meta) acrylate, (Meta)]], such as], such as sulfopropyl (meta) acrylate, and (meta) an acrylamide mold sulfonic-acid [acrylamide-isobutane sulfonic acid, etc. is mentioned, and these one sort or two sorts or more can be made into the configuration unit in a macromolecule (1). It is the configuration unit which has the carboxyl group and/or sulfonic group of carbon numbers 3-30 preferably.

[0007] moreover, as an approach of obtaining the macromolecule (1) which carries out specified quantity content of the configuration unit which has a carboxyl group and/or a sulfonic group at intramolecular Besides the approach of carrying out the specified quantity polymerization of the monomer (a') which forms the above-mentioned configuration unit (a) For example, the polymerization of the monomers which can be easily changed into a carboxyl group or a sulfonic group, such as an esterification object, an amidation object, etc. of said carboxyl group and a sulfonic group content monomer, is carried out. What introduced the configuration unit of the carboxyl group of the specified quantity, or a sulfonic group into intramolecular using approaches, such as hydrolysis, Although the graft copolymer of the carboxyl group, the sulfonic group content polysaccharide macromolecule and this polysaccharide which are represented by the carboxymethyl cellulose, and other monomers etc. can be illustrated If the polymer which finally carries out specified quantity content of the configuration unit of a carboxyl group and/or a sulfonic group is obtained, there will be especially no limitation. In this invention, the content in the macromolecule (1) of the configuration unit which has a carboxyl group and/or a sulfonic group is 20 - 100 % of the weight usually 60 - 100 % of the weight still more preferably 40 to 100% of the weight preferably based on the weight of a macromolecule (1). Even if it permutes the proton of a carboxylic acid or a sulfonic acid by the onium cation later mentioned as a content is less than 20%, the

absorbed amount to the target organic solvent may be unable to fall, or if little, the target organic solvent may not be gelable.

[0008] As a monomer (b) which forms configuration units other than the configuration unit which has a carboxyl group and/or a sulfonic group in this invention and which can be copolymerized For example, (meta), an acrylic-acid alkyl (carbon numbers 1-30) ester [(meta) methyl acrylate, An ethyl acrylate, acrylic-acid (meta) propyl, butyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid ethylhexyl, acrylic-acid (meta) octyl, (Meta)], such as acrylic-acid dodecyl, acrylic-acid (meta) stearyl, and acrylic-acid (meta) cyclohexyl; (meta) Acrylic-acid oxy-alkyl (carbon numbers 1-4) [(meta) acrylic-acid hydroxyethyl, (Meta) Acrylic-acid hydroxypropyl, acrylic-acid (meta) monochrome (polyethylene glycol) ester (PEG number average molecular weight: 100-4000), (Meta) Acrylic-acid monochrome (polypropylene glycol) ester (PPG number average molecular weight: 100-4000), (Meta) An acrylic-acid mono-methoxy polyethylene glycol (PEG number average molecular weight: 100-4000), (Meta)], such as acrylic-acid mono-methoxy propylene glycol (PPG number average molecular weight: 100-4000), (Meta) (Meta) acrylamide [(meta) acrylamide and (**) -- methyl (meta) acrylamide -- (**) -- ethyl (meta) acrylamide and (**) --], such as propyl (meta) acrylamide, -- The allyl compound ether [methyl allyl compound ether, the ethyl allyl compound ether, The propyl allyl compound ether, glycerol monoallyl ether, the trimethylol propane triaryl ether,], the alpha olefin [isobutylenes of carbon numbers 4-20, such as pentaerythritol monoallyl ether, 1-hexene, 1-octene, iso octene, 1-nonene, 1-decene,], such as 1-dodecen, the aromatic series vinyl compound [styrene of carbon numbers 8-20,], such as t-butyl styrene and octyl styrene, other vinyl compound [N-vinyl acetamides,], such as caproic-acid vinyl, lauric-acid vinyl, and stearin acid vinyl, amino-group content monomer [dialkyl (carbon number of alkyl: 1-5) aminoethyl (meta) acrylate, Meta (acryloyl) oxy-ethyl trialkyl (alkyl carbon number: 1-5) ammonium chloride, An alkali-metal salt, a 1 - tertiary amine salt, or an alkanolamine salt of the monomer which has], such as a star's picture or sulfate, and said carboxyl group, and a sulfonic group etc. can be mentioned. These monomers (b) should just copolymerize one sort or two sorts or more as occasion demands within the limits of the above (a') and the specified quantity (less than 80% of a polymer configuration unit).

[0009] In said monomer (b), the acrylic-acid (meta) alkyl ester from viewpoints, such as the polymerization nature of a monomer and the stability of the generated polymer, acrylic-acid (meta) oxy-alkyls, allyl compound ether, alpha olefins, and aromatic series vinyl compounds are desirable. Moreover, since it is aimed at absorption and gelation of various organic solvents in this invention, It doubles with SP value (SORYU kinky thread tee-parameter) of the organic solvent used as these objects. It is more more desirable for SP value of the target organic solvent [since it is easy to go up an absorbed amount and the gelation force the direction where the difference of an organic solvent and SP value of a monomer (b) chose five or less monomer (b) is desirable, and], and SP value of said monomer (b) to choose three or less thing.

[0010] this invention -- setting -- the proton of said carboxyl group and/or a sulfonic group -- an onium cation -- 30-100-mol % -- permuting is indispensable. It is one sort chosen from the group of the cation which consists of the 4th class ammonium cation (I), the 3rd class phosphonium cation (II), the 4th class phosphonium cation (III), and the 3rd class oxonium cation (IV) as an onium cation, or two sorts or more. As the 4th class ammonium cation (I), following (I-1) - (I-11) is mentioned (the language of a cation is omitted below).

The 4th class ammonium of an aliphatic series system which has carbon numbers 4-30 or the alkyl beyond it, and/or an alkenyl radical; (I-1) Tetramethylammonium, ethyl trimethylammonium, diethyl dimethylammonium, triethyl methylammonium, tetraethylammonium, trimethyl propyl ammonium, dimethyl propyl ammonium, ethyl methyl dipropyl ammonium, tetrapropylammonium, butyl trimethylammonium, dimethyl dibutyl ammonium, tetrabutylammonium, etc.;

[0011] Carbon numbers 6-30 or the 4th class ammonium of aromatic series beyond it; (I-2) Trimethyl phenyl ammonium, dimethyl ethyl phenyl ammonium, triethyl phenyl ammonium, etc.;

[0012] Carbon numbers 3-30 or the 4th class ammonium of alicyclic beyond it; (I-3) N and N-dimethyl PIROJINIUMU, N-ethyl-N-methyl pyrrolidinium, N, and N-diethyl PIROJINIUMU, N, N dimethyl mol HORINIUMU, N-ethyl-N-methyl mol HORINIUMU, N, N diethyl mol HORINIUMU, N, N dimethyl piperidinium, N, and N-diethyl piperidinium etc.;

[0013] Carbon numbers 3-30 or imidazolinium beyond it; 1, 2, 3-trimethyl imidazolinium, (I-4) 1, 2, 3, 4-tetramethyl imidazolinium, 1 and 3, 4-trimethyl-2-ethyl imidazolinium, 1, the 3-dimethyl -2, 4-diethyl imidazolinium, 1, the 2-dimethyl -3, 4-diethyl imidazolinium, 1, 2-dimethyl-3-ethyl imidazolinium, 1-ethyl-3-

methyl imidazolinium, 1-methyl-3-ethyl imidazolinium, 1, 2 and 3, 4-tetraethyl imidazolinium, 1, 2, 3-triethyl imidazolinium, 4-cyano - 1, 2, 3-trimethyl imidazolinium, 2-cyano methyl -1, 3-dimethyl imidazolinium, 4-acetyl - 1, 2, 3-trimethyl imidazolinium, 3-acetyl methyl -1, 2-dimethyl imidazolinium, 4-methyl carboxymethyl - 1, 2, 3-trimethyl imidazolinium, The 3-methoxy -1, 2-dimethyl imidazolinium, 4-formyl - 1, 2, 3-trimethyl imidazolinium, The 4-formyl -1, 2-dimethyl imidazolinium, 3-hydroxyethyl - 1, 2, 3-trimethyl imidazolinium, 3-hydroxyethyl -1, 2-dimethyl imidazolinium, etc.;

[0014] Carbon numbers 3-30 or imidazolinium beyond it; 1, 3-dimethyl imidazolinium, (I-5) 1-ethyl-3-methyl imidazolinium, 1-methyl-3-ethyl imidazolinium, 1, 2, 3-trimethyl imidazolinium, 1, 2 and 3, 4-tetramethyl imidazolinium, 1, 3-dimethyl-2-ethyl imidazolinium, 1, 2-dimethyl-3-ethyl imidazolinium, 1-ethyl-3-methyl imidazolinium, 1-methyl-3-ethyl imidazolinium, 1, 2, 3-triethyl imidazolinium, 1, 2 and 3, 4-tetraethyl imidazolinium, 1, 3-dimethyl-2-phenyl imidazolinium, 1, 3-dimethyl-2-benzyl imidazolinium, The 1-benzyl -2, 3-dimethyl imidazolinium, 4-cyano - 1, 2, 3-trimethyl imidazolinium, 3-cyano methyl -1, 2-dimethyl imidazolinium, 4-acetyl - 1, 2, 3-trimethyl imidazolinium, 3-acetyl methyl -1, 2-dimethyl imidazolinium, 4-carboxymethyl - 1, 2, 3-trimethyl imidazolinium, 3-methyl carboxymethyl -1, 2-dimethyl imidazolinium, 4-methoxy - 1, 2, 3-trimethyl imidazolinium, 4-formyl - 1, 2, 3-trimethyl imidazolinium, 3-formyl methyl -1, 2-dimethyl imidazolinium, 3-hydroxyethyl -1, 2-dimethyl imidazolinium, 2-hydroxyethyl -1, 3-dimethyl imidazolinium, N, and N'-dimethylbenzo imidazo ZORIMU, N, and N'- diethyl benzoimidazo ZORIMU and N-methyl-N'-ethylbenzo imidazolinium etc.;

[0015] Carbon numbers 4-30 or tetrahydro pilus midge NIUMU beyond it; 1, 3-dimethyl tetrahydro pyridinium, (I-6) 1, 2, 3-trimethyl tetrahydro pyridinium, 1, 2 and 3, 4-tetramethyl tetrahydro pyridinium, The 8-methyl -1, 8-diazabicyclo [5, 4, 0]-7-UNDESENIUMU, The 5-methyl -1, 5-diazabicyclo [4, 3, 0]-5-NONENIUMU, 4-cyano - 1, 2, 3-trimethyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, 3-cyano methyl -1, 2-dimethyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, 4-acetyl - 1, 2, 3 trimethyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, 3-acetyl methyl -1, 2-dimethyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, 4-methyl carboxymethyl - 1, 2, 3-TORIMECHIRU-tetrahydro pilus midge NIUMU, 4-methoxy - 1, 2, 3-trimethyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, 3-methoxymethyl -1, 2-dimethyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, 4-hydroxymethyl - 1, 2, 3-trimethyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, 4-hydroxymethyl -1, 3-dimethyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, etc.;

[0016] (I-7) dihydrohydronalium pilus MIJINIUMU; beyond carbon numbers 4-30 or it -- 1, 3-dimethyl -2, 4- or -2, and 6-dihdropilus midge NIUMU [-- these -- 1 and 3-dimethyl - it is written as 2, 4, and (6)-dihdropilus midge NIUMU, and the same expression as the following is used.] 1, 2, 3-trimethyl -2, 4, (6)-dihdropilus midge NIUMU, 1, 2, 3, 4-tetramethyl - 2, 4, (6)-dihdropilus midge NIUMU, 1, 2, 3, 5-tetramethyl - 2, 4, (6)-dihdropIMIJINIUMU, The 8-methyl -1, 8-diaza cyclo [5, 4, 0]-7, 9(10)-undecane JIENIUMU, The 5-methyl - 1, 5-diaza cyclo [4, 3, 0]-5, 7(8)-nona JIENIUMU, 2-cyano methyl -1, 3-dimethyl - 2, 4, (6)-dihdropilus midge NIUMU, 3-acetyl methyl -1, 2-dimethyl - 2, 4, (6)-dihdropilus midge NIUMU, 4-methyl carboxymethyl - 1, 2, 3-trimethyl -2, 4, (6)-dihdropilus midge NIUMU, 4-methoxy - 1, 2, 3-trimethyl -2, 4, (6)-dihdropilus midge NIUMU, 4-formyl [- 2, 4, (6)-dihdropilus midge NIUMU, etc.;] - 1, 2, 3-trimethyl -2, 4, (6)-dihdropilus midge NIUMU, 3-hydroxyethyl -1, 2-dimethyl - 2, 4, (6)-dihdropilus midge NIUMU, 2-hydroxyethyl -1, 3-dimethyl

[0017] GUANIJIUMU which has carbon numbers 3-30 or an imidazolinium frame beyond it; (I-8) 2-dimethylamino - 1, 3, 4-trimethyl imidazolinium, 2-diethylamino - 1, 3, 4-trimethyl imidazolinium, 2-diethylamino -1, 3-dimethyl-4-ethyl imidazolinium, The 2-dimethylamino-1-methyl -3, 4-diethyl imidazolinium, 2-diethylamino - 1, 3, 4-triethyl imidazolinium, 2-dimethylamino -1, 3-dimethyl imidazolinium, 2-diethylamino -1, 3-dimethyl imidazolinium, 2-diethylamino -1, 3-diethyl imidazolinium, 1, 5, 6, 7-tetrahydro -1 and 2-dimethyl-2H-imide [1, 2a] imidazolinium, 1, 5, 6, 7-tetrahydro 1 and 2-dimethyl-2H-pyrimide [1, 2a] imidazolinium, 1, 5-dihydro - 1, 2-dimethyl -- 2H-pyrimide [1, 2a] imidazolinium, 2-dimethyl-3-cyano methyl-1-methyl imidazolinium 2-dimethylamino-3-methyl carboxymethyl-1-methyl imidazolinium, 2-dimethylamino-3-methoxymethyl-1-methyl imidazolinium, The 2-dimethylamino-4-formyl -1, 3-dimethyl imidazolinium, 2-dimethylamino-3-hydroxyethyl-1-methyl imidazolinium, 2-dimethylamino-4-hydroxymethyl -1, 3-dimethyl imidazolinium, etc.;

[0018] GUANIJIUMU which has carbon numbers 3-30 or an imidazolinium frame beyond it; (I-9) 2-dimethylamino - 1, 3, 4-trimethyl imidazolinium, 2-diethylamino - 1, 3, 4-trimethyl imidazolinium, 2-diethylamino -1, 3-dimethyl-4-ethyl imidazolinium, The 2-diethylamino-1-methyl -3, 4-diethyl imidazolinium, 2-diethylamino - 1, 3, 4-triethyl imidazolinium, 2-dimethylamino -1, 3-dimethyl imidazolinium, 2-dimethylamino-1-ethyl-3-methyl

imidazolium, 2-diethylamino -1, 3-diethyl imidazolium, 1, 5, 6, 7-tetrahydro -1 and 2-dimethyl-2H-imide [1, 2a] imidazolium, 1, 5, 6, 7-tetrahydro -1 and 2-dimethyl-2H-pyrimide [1, 2a] imidazolium, 1, 5-dihydro -1, 2-dimethyl-2H-pyrimide-[1,a [2]] imidazolium, 2-dimethylamino-3-cyano methyl-1-methyl imidazolium, The 2-dimethylamino-acetyl -1, 3-dimethyl imidazolium, 2-dimethylamino-4-methyl carboxymethyl -1, 3-dimethyl imidazolium, The 2-dimethylamino-4-methoxy -1, 3-dimethyl imidazolium, 2-dimethylamino-3-methoxymethyl-1-methyl imidazolium, 2-dimethylamino-3-formyl methyl-1-methyl imidazolium, 2-dimethylamino-4-hydroxymethyl -1, 3-dimethyl imidazolium, etc.;

[0019] GUANIJIUMU which has carbon numbers 4-30 or a tetrahydro pilus midge NIUMU frame beyond it; (I-10) 2-dimethylamino -1, 3, 4-trimethyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, 2-diethylamino -1, 3, 4-trimethyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, 2-diethylamino -1, 3-dimethyl-4-ethyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, The 2-diethylamino-1-methyl -3, 4-diethyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, 2-dimethylamino -1, 3-dimethyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, 2-diethylamino -1, 3-dimethyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, 2-diethylamino -1, 3-diethyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, 1, 3, 4, 6, 7, 8-hexahydro -1, 2-dimethyl-2H-imide [1,a [2]] pilus midge NIUMU, 1, 3, 4, 6, 7, 8-hexahydro -1, 2-dimethyl-2H-pyrimide [1,a [2]] pilus midge NIUMU, 2, 3, 4, 6-tetrahydro -1 Two -- Dimethyl-2H-pyrimide [1,a [2]] pilus midge NIUMU, 2-dimethylamino-3-cyano methyl-1-methyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, 2-dimethylamino-4-acetyl -1 Three - Dimethyl tetrahydro pilus MIJINIUMU 2-dimethylamino-4-methyl carboxymethyl -1, 3-dimethyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, 2-dimethylamino-3-methyl carboxymethyl-1-methyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, 2 - Dimethylamino-3-methoxymethyl-1-methyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, The 2-dimethylamino-4-formyl -1, 3-dimethyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, 2 - Dimethylamino-3-hydroxyethyl-1-methyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, 2-dimethylamino-4-hydroxymethyl -1, 3-dimethyl tetrahydro pilus MIJINIUMU, etc.;

[0020] GUANIJIUMU which has carbon numbers 4-30 or a dihydropilus midge NIUMU frame beyond it; (I-11) 2-dimethylamino -1, 3, 4-trimethyl -2, 4(6)-dihydropilus midge NIUMU, 2-diethylamino -1, 3, 4-trimethyl -2, 4(6)-dihydropilus midge NIUMU, The 2-dimethylamino-1-methyl -3, the 4-diethyl -2, 4(6)-dihydropilus midge NIUMU, The 2-diethylamino-1-methyl -3, the 4-diethyl -2, 4(6)-dihydropilus midge NIUMU, 2-diethylamino -1, 3, 4-triethyl -2, 4(6)-dihydropilus midge NIUMU, 2-diethylamino -1, the 3-dimethyl -2, 4(6)-dihydropilus midge NIUMU, 2-diethylamino -1, the 3-dimethyl -2, 4(6)-dihydropilus midge NIUMU, The 2-dimethylamino-1-ethyl-3-methyl -2, 4(6)-dihydropilus midge NIUMU, 1, 6, 7, 8-tetrahydro -1, 2-dimethyl-2H-imide [1,a [2]] pilus midge NIUMU, 1, 6-dihydro -1, 2-dimethyl-2H-imide [1,a [2]] pilus midge NIUMU, 1, 6-dihydro -1, 2-dimethyl-2H-pyrimide [1,a [2]] pilus midge NIUMU, 2-dimethylamino-4-cyano -1, the 3-dimethyl -2, 4(6)-dihydropilus midge NIUMU, The 2-dimethylamino-4-acetyl -1, the 3-dimethyl -2, 4(6)-dihydropilus midge NIUMU, The 2-dimethylamino-3-acetyl methyl-1-methyl -2, 4(6)-dihydropilus midge NIUMU, The 2-dimethylamino-3-methyl carboxymethyl-1-methyl -2, 4(6)-dihydropilus midge NIUMU, The 2-dimethylamino-4-methoxy -1, the 3-dimethyl -2, 4(6)-dihydropilus midge NIUMU, The 2-dimethylamino-4-formyl -1, the 3-dimethyl -2, 4(6)-dihydropilus midge NIUMU, The 2-dimethylamino-3-formyl methyl-1-methyl -2, 4(6)-dihydropilus midge NIUMU, 2-dimethylamino-4-hydroxymethyl -1, the 3-dimethyl -2, 4(6)-dihydropilus midge NIUMU, etc.;

[0021] Following (II-1) - (II-3) is mentioned as the 3rd class phosphonium cation (II).

The 3rd class phosphonium of an aliphatic series system which has carbon numbers 1-30 or the alkyl beyond it, and/or an alkenyl radical; (II-1) Trimethyl sulfonium, triethyl sulfonium, ethyl dimethyl sulfonium, diethyl methyl sulfonium, etc.;

Carbon numbers 6-30 or the 3rd class phosphonium of an aromatic series system beyond it; (II-2) Phenyl dimethyl sulfonium, phenylethyl methyl sulfonium, phenylmethyl benzyl sulfonium, etc.;

Carbon numbers 3-30 or the 3rd class phosphonium of alicyclic beyond it; (II-3) Methylthio RANIUMU, phenylthio RANIUMU, methyl thia NIUMU, etc.;

[0022] Following (III-1) - (III-3) is mentioned as the 4th class phosphonium cation (III).

The 4th class phosphonium of an aliphatic series system which has carbon numbers 1-30 or the alkyl beyond it, and/or an alkenyl radical; (III-1) Tetramethylphosphonium, tetraethyl phosphonium, tetra-propyl phosphonium, tetrabutyl phosphonium, methyl triethyl phosphonium, methyl TORIPURO pill phosphonium, methyl tributyl phosphonium, dimethyl diethyl phosphonium, dimethyl dipropyl phosphonium, dimethyl dibutyl phosphonium, trimethyl ethyl phosphonium, trimethyl propyl phosphonium, trimethyl butyl phosphonium, etc.;

Carbon numbers 6-30 or the 4th class phosphonium of an aromatic series system beyond it; (III-2)

Triphenylmethyl phosphonium, diphenyl dimethyl phosphonium, triphenyl benzyl phosphonium, etc.; Carbon numbers 3-30 or the 4th class phosphonium of alicyclic beyond it; (III-3) 1 and 1-dimethyl phospho RANIMUMU, 1-methyl-1-ethyl phospho RANIMUMU, 1, and 1-diethyl phospho RANIMUMU, 1, and 1-dimethyl phospho RINANIMUMU, 1-methyl-1-ethyl phospho RINANIMUMU, 1, and 1-diethyl phospho RINANIMUMU, 1, and 1-pentaethylene phospho RINANIMUMU etc.;

[0023] Following (IV-1) - (IV-3) is mentioned as the 4th class oxonium cation (IV).

The 3rd class oxonium of an aliphatic series system which has carbon numbers 1-30 or the alkyl beyond it, and/or an alkenyl radical; (IV-1) Trimethyl oxonium, triethyl oxonium, ethyl dimethyl oxonium, diethyl methyl oxonium, etc.;

Carbon numbers 6-30 or the 3rd class oxonium of an aromatic series system beyond it; (IV-2) Phenyl dimethyl oxonium, phenylethyl methyl oxonium, phenylmethyl benzyl oxonium, etc.;

Carbon numbers 3-30 or the 3rd class oxonium of alicyclic beyond it; (IV-3) Methyl oxo-RANIMUMU, phenyl oxo-RANIMUMU, methyl OKISANIMUMU, etc.;

[0024] an onium cation desirable in these -- (I) -- it is -- a still more desirable thing -- (I-1) -- and (I-4) (I-5) -- it is -- especially a desirable thing -- and (I-4) (I-5) -- it is . These onium cation may use together one sort or two sorts or more.

[0025] In this invention, the approach the approach of introducing an onium cation into a giant molecule permutes the proton of the carboxyl group of a giant molecule and/or a sulfonic group by said onium cation is mentioned. Although which approach may be used as long as it is the approach of permuting by the specified quantity onium cation as an approach of permuting a proton, by the onium cation, for example, the hydroxide salt (for example, tetraethylammonium high DOROKI side etc.) of the above-mentioned onium cation and monomethyl carbonic acid ghost salts (for example, 1, 2, 3, a 4-trimethyl imidazolinium monomethyl carbonate, etc.) are added to the macromolecule containing a carboxyl group and/or a sulfonic group, and it can carry out replaceable to performing dehydration, a decarboxylation, and a demethanol as occasion demands easily. Moreover, you may permute similarly in the phase of a monomer. Although the approach of permuting the proton of an acid by the onium cation about the phase of the permutation by the onium cation after creating the approach of postpolymerizing which permuted the monomer which contains said carboxyl group and/or sulfonic group, for example by the onium cation, and the giant molecule which has a carboxyl group and/or a sulfonic group etc. can be mentioned, as long as the proton of the carboxylic acid of a final giant molecule and/or a sulfonic acid is permuted, you may carry out in which phase.

[0026] although the degree (whenever [permutation]) which permutes the proton of a carboxyl group and/or a sulfonic group by said onium cation changes variously with applications (for example, application of a nonaqueous absorption sheet, a nonaqueous water absorption agent, the gelling agent of the electrolytic solution, etc., etc.) of the last article -- usually -- whenever [permutation] -- 30-100-mol % -- desirable -- 50-100-mol % -- it is 70-100-mol % still more preferably. Moreover, whenever [permutation] has especially desirable 90-100-mol % and higher one from a viewpoint in which an activity proton is reduced in the case of the gelling agent of the lithium cell with which an application contains lithium salt. As for dissociation of the carboxyl group of a giant molecule (1), a sulfonic group, and an onium cation, whenever [by the onium cation / permutation] is too low less than [30 mol %], and the swelling force and the gelation force may be low, or depending on an application, there are too many activity protons and they may reduce an electrical property.

[0027] In this invention, finally, said macromolecule (1) with which specified quantity content of the configuration unit which has a carboxyl group and/or a sulfonic group was carried out, and this carboxyl group and/or this sulfonic group were permuted by the specified quantity onium cation constructs a bridge in which phase, and is used as a bridge formation object. As the approach of bridge formation, it is good by the well-known approach, for example, the approach of the following ** - ** can be mentioned.

Bridge formation by the copolymeric cross linking agent; ** Said carboxyl group and/or a sulfonic group content monomer (a'), Multiple-valued vinyl mold cross linking agents, such as a copolymeric cross linking agent [divinylbenzene which has two or more double association in the **** intramolecular which is copolymerized according to the onium cation substitution product of this monomer, and the need, and in which other monomers (b) and copolymerization are possible, Acrylamide (meta) mold cross linking agents, such as N and N'-methylenebis acrylamide, How to copolymerize], such as multiple-valued (meta) acrylic ester mold cross linking agents, such as multiple-valued allyl compound ether mold cross linking agents, such as the

pentaerythritol triaryl ether, and trimethylolpropane triacrylate, and construct a bridge.

[0028] Bridge formation by the reactant cross linking agent; ** The monomer which has a carboxyl group and/or a sulfonic group, or its onium cation substitution product, Multiple-valued isocyanate mold cross linking agents, such as reactant cross linking agent [4 which have in intramolecular the functional group of a monomer copolymerized as occasion demands, and two functional groups or more which can react, and 4'-diphenylmethane diisocyanate, Multiple-valued epoxy mold cross linking agents, such as polyglycerol polyglycidyl ether, How to construct a bridge using], such as polyvalent-metallic-salt mold cross linking agents, such as halo epoxy mold cross linking agents, such as multiple-valued amines, such as polyhydric-alcohol mold cross linking agents, such as a glycerol, a hexamethylenetetramine, and polyethyleneimine, an imine mold cross linking agent, and epichlorohydrin, and an aluminum sulfate.

Bridge formation by the polymerization reactivity cross linking agent; ** Said carboxyl group and/or a sulfonic group content monomer (a'), It has double association in the **** intramolecular which is copolymerized according to the onium cation substitution product of this monomer, and the need and in which other monomers (b) and copolymerization are possible. And the monomer which has a carboxyl group and/or a sulfonic group, or its onium cation substitution product, How to construct a bridge using the polymerization reactivity cross linking agent [allyl compound epoxy mold cross linking agents, such as glycidyl (meta) acrylate mold cross linking agents, such as glycidyl methacrylate, and allyl glycidyl ether,] etc. which has in intramolecular the functional group of a monomer copolymerized as occasion demands, and the functional group which can react.

[0029] ** Bridge formation by exposure; how to irradiate radiations, such as ultraviolet rays, an electron ray and a gamma ray, and microwave, at the approach of irradiating radiations, such as ultraviolet rays, an electron ray and a gamma ray, and microwave, and constructing a bridge over said giant molecule (1) in a giant molecule (1), or said monomer, and to perform a polymerization and bridge formation to coincidence etc.

** Bridge formation by heating; how to heat said macromolecule (1) at 100 degrees C or more, and carry out heat bridge formation [bridge formation between the carbon by generating of the radical by heating, and bridge formation between functional groups] between the molecules of a macromolecule (1) etc. Although a thing desirable in these bridge formation approaches changes with the application of the last article, and gestalten, when it thinks synthetically, they are **, **, and **.

[0030] Things desirable in said copolymeric cross linking agent are a multiple-valued (meta) acrylamide mold cross linking agent, an allyl compound ether mold cross linking agent, and a multiple-valued (meta) acrylic ester mold cross linking agent, and a still more desirable thing is an allyl compound ether mold cross linking agent. Things desirable in said reactant cross linking agent are a multiple-valued isocyanate mold cross linking agent and a multiple-valued epoxy mold cross linking agent, and a more desirable thing is the multiple-valued isocyanate mold cross linking agent or multiple-valued epoxy mold cross linking agent which has three or more functional groups in intramolecular. Although it can choose suitably about a degree of cross linking for the purpose to be used, when using a copolymeric cross linking agent, 0.001 - 10 % of the weight is desirable to total monomer weight, and 0.01 - 5 % of the weight is more desirable. Although created using the bridge formation object of this invention, when desirable additions differ and create the nonaqueous absorption sheet and nonaqueous absorbent which are mentioned later according to a class, its 0.001 - 10 % of the weight is desirable to total polymer weight, and the addition in the case of using a reactant cross linking agent has 0.01 - 50 desirable % of the weight, when creating the unified gel containing the organic solvent mentioned later.

[0031] In this invention, the solution polymerization method in the inside of the solvent which a well-known approach is sufficient also as the polymerization method of other monomers (b) copolymerized according to the onium cation substitution product and need for said carboxyl group and/or a sulfonic group content monomer, and this monomer, for example, each aforementioned monomer and the aforementioned polymer to generate dissolve, the bulk-polymerization method which carries out a polymerization, without using a solvent, an emulsion-polymerization method, etc. can be illustrated. A thing desirable in this is a solution polymerization method. Although the organic solvent by solution polymerization can be suitably chosen by the solubility of the monomer to be used or a polymer, it can mention aromatic hydrocarbon, water, etc., such as ether, such as carboxylate, such as ketones, such as lactone, such as lactone, such as carbonate, such as alcohols, such as a methanol and ethanol, ethylene carbonate, propylene carbonate, and dimethyl carbonate, and gamma-butyrolactone, and epsilon caprolactam, an acetone, and a methyl ethyl ketone, and ethyl acetate, a tetrahydrofuran, and dimethoxyethane, toluene, and a xylene, for example These solvents may mix and use one

sort or two sorts or more. Although especially limitation does not have the polymerization concentration in solution polymerization, either and it changes variously with target applications, 1 - 80 % of the weight is desirable, and 5 - 60 % of the weight is more desirable.

[0032] A polymerization initiator is also easy to be the usual thing. Azo system initiator [azobisisobutyronitril, An azobis cyano valeric acid, azobis (2,4-dimethylvaleronitrile),], such as azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride and azobis {2-methyl-N- (2-hydroxyethyl) PUOROPi-on amide), A peroxide system initiator [benzoyl peroxide, di-t-butyl peroxide,], such as cumene hydronalium peroxide, succinic acid peroxide, JI (2-ethoxyethyl) peroxi dicarbonate, and a hydrogen peroxide, and a redox initiator [combination of the above-mentioned peroxide system initiator and a reducing agent (an ascorbic acid and persulfate)] etc. can be illustrated. The approach of irradiating radiations, such as the approach and gamma ray which add a photosensitization initiator [a benzophenone] etc. and irradiate ultraviolet rays as other polymerization methods, and an electron ray, and carrying out a polymerization etc. can be illustrated. Although there is especially no limitation, 0.0001 - 5% of the addition of the initiator in the case of using a polymerization initiator is desirable to the AUW of the monomer to be used, and is still more desirable. [0.001 - 2% of] Although it changes variously with the molecular weight which also makes polymerization temperature the purpose, the decomposition temperature of an initiator, boiling points of the solvent to be used, etc., -20-200 degrees C is desirable, and 0-100 degrees C is still more desirable.

[0033] Although it is characterized by the nonaqueous absorber (B) of this invention consisting of a bridge formation object (A) acquired as mentioned above, various gestalten can be processed for the purpose and there is especially no limitation, as a desirable gestalt, the gestalt of the shape of the shape of a particle and a sheet can be mentioned. Hereafter, although the creation approach of a desirable gestalt is explained, since the creation approach, etc. desirable approach, etc. change a little with gestalten, each is explained. When making into the shape of a particle the nonaqueous absorber (B) which consists of a bridge formation object (A) of this invention, the particle diameter has desirable 1-5,000 micrometers at mean particle diameter, and it is 50-2,000 micrometers more preferably. Although there will be especially no limitation as an approach of acquiring a particle-like gestalt if it finally becomes particle-like, approaches, such as following (i) - (iv), are mentioned, for example. Although the liquid capacity of (B) of this this invention changes with the class of target organic solvent, said polymer presentations, gel strength, etc. variously, it is 30 - 900 g/g preferably [designing / g / the liquid capacity to the organic solvent chosen from propylene carbonate, gamma-butyrolactone, a methanol, and ethanol in 10-1,000g /], and more preferably, and is 50 - 500 g/g especially preferably. The problem that the gel strength of the nonaqueous absorber which carried out liquid retaining of the organic solvent to liquid capacity being sharply large compared with the conventional nonaqueous absorber, and their being 1,000 or less g/g is too weak does not have liquid capacity at 10 or more g/g, either.

[0034] (i); how to create the nonaqueous absorber (B) which copolymerizes said copolymeric cross linking agent using a solvent as occasion demands, and consists of a bridge formation object (A) of a macromolecule (1), distill off a solvent by approaches, such as desiccation, as occasion demands, pulverize using the well-known grinding approach, and make it into the shape of a particle.

(ii); how to distill off a solvent by approaches, such as desiccation, as occasion demands, pulverize using the well-known grinding approach, and make it into the shape of a particle with means, such as said reactant cross linking agent or an exposure, after constructing a bridge in a macromolecule (1) after carrying out a polymerization using a solvent as occasion demands and creating a macromolecule (1).

Other monomers (b) according to said carboxyl group and/or a sulfonic group content monomer (a'), and the need; Under existence of said copolymeric cross linking agent, (iii) How to distill off a solvent by approaches, such as desiccation, as occasion demands, pulverize using the well-known grinding approach, and make it into the shape of a particle, after adding said onium cation compound after [which copolymerized using the solvent as occasion demands and constructed the bridge] giant-molecule-izing, and permuting the proton of an acid radical by the specified quantity onium cation.

[0035] (iv); After it uses other monomers (b) according to said carboxyl group and/or a sulfonic group content monomer (a'), and the need, and it uses a solvent according to the bottom need of existence of said copolymeric cross linking agent, and it copolymerizes and un-constructing a bridge macromolecule-izes, How to construct a bridge over permuting the proton of an acid radical by performing said onium cation compound and a reactant cross linking agent, and an exposure, and coincidence in a macromolecule, distill off a solvent by approaches,

such as desiccation, as occasion demands, pulverize using the well-known grinding approach, and make it into the shape of a particle.

In the process which makes the configuration of the nonaqueous absorber (B) which consists of the above-mentioned bridge formation object (A) the shape of a particle, the desiccation which carries out as occasion demands is good by the well-known desiccation approach, for example, can mention through flow drying (drier of the ** style etc.), infiltration desiccation (band mold drier etc.), reduced pressure drying (reduced-pressure-drying machine etc.), contact desiccation (drum dryer etc.), etc. Although there is especially no limitation about the drying temperature in the case of drying if degradation or too much bridge formation of a polymer etc. do not take place, 0-200 degrees C is 50-150 degrees C still more preferably. The grinding approach in the case of making a configuration into the shape of a particle is also good by the well-known approach, for example, can mention approaches, such as impact crushing (high-speed rotation mold grinders, such as a pin mill, a cutter mill, a ball mill mold grinder, and an ACM PARUPE riser etc.), air grinding (jet pulverizer etc.), and frost shattering.

[0036] Thus, the nonaqueous absorber (B) which consists of a bridge formation object [-izing / an object / the shape of a particle] (A) has the capacity which absorbs an organic solvent, and can be used as a nonaqueous absorbent (E). When using it as a nonaqueous absorbent (E), it is 30 - 900 g/g preferably [designing the liquid capacity to the organic solvent chosen from propylene carbonate, gamma-butyrolactone a methanol, and ethanol to 10 - 1,000 g/g], and more preferably, and it is 50 - 500 g/g especially preferably. The problem that the gel strength of the absorbent which carried out liquid retaining of the organic solvent to liquid capacity being sharply large compared with the conventional non-ion system absorbent, and their being 1,000 or less g/g is too weak does not have liquid capacity at 10 or more g/g, either.

[0037] Next, the case where the configuration of (B) of this invention is made into the shape of a sheet is explained. As an approach of making it into the shape of a sheet, the approach of following (v) - (vii) can be mentioned, for example.

(v); how to put the nonaqueous absorber (B) of the shape of said particle between a nonwoven fabric, paper, etc., and use as a sandwiches sheet.

The body of said macromolecule (1) non-constructed a bridge to one or two base materials or more which are chosen from the group which consists of a nonwoven fabric, textile fabrics, paper, and a film (vi); Sinking in and/or after carrying out coating, How to distill off a solvent as occasion demands and sheet-ize, while constructing a bridge in a macromolecule (1) using one or two or more bridge formation means which are chosen from the group of bridge formation by radiation irradiation, such as bridge formation by said cross linking agent, ultraviolet rays, and an electron ray, a gamma ray, and bridge formation by heating.

; The carboxyl group and/or 20 - 100 % of the weight of sulfonic group content monomers which permuted the 30-100-mol % of proton by said onium cation, (vii) The mixed solution which consists of said cross linking agent the monomer in which other copolymerization is possible zero to 80% of the weight To one or two base materials or more which are chosen from the group which consists of a nonwoven fabric, textile fabrics, paper, and a film How to sheet-ize by carrying out the polymerization of this base material using one or two or more bridge formation means which are chosen from the group of bridge formation by radiation irradiation, such as a polymerization initiator and/or ultraviolet rays, and an electron ray, a gamma ray, and bridge formation by heating, and distilling off a solvent as occasion demands, sinking in and/or after carrying out coating.

[0038] (vi) from viewpoints, such as an ease of adjustment of the thickness of the sheet created in these approaches, and rate of absorption of the created sheet, -- or (vii) it is desirable. The thickness of the sheet at the time of making a configuration into the shape of a sheet has desirable 1-5,000 micrometers, 5-2,000 are more desirable, and especially its 10-1,000 micrometers are desirable. The thickness of a sheet also has the enough thickness of a sheet in the amounts of eyes of the above (B) being a next door and 5,000 micrometers or less enough as it is 1 micrometers or more. Although it can choose suitably about sheet die length or width by the purpose and application to be used and there is especially no limitation, 0.01-10,000m, and the desirable width of desirable die length are 0.1-300cm. Although there is especially no limitation about the amount of eyes of (B) of this invention in said sheet (C), when it considers that absorption and liquid retaining capacity of the target organic solvent, and thickness do not become thick too much etc., the amount of eyes has desirable 10 - 3,000 g/m², and its 20 - 1,000 g/m² is still more desirable.

[0039] In this invention, in order to make a gestalt into the shape of a sheet, it is easy to be well-known [base

materials, such as the nonwoven fabric and textile fabrics which are used as occasion demands, paper, and a film,], for example, the film which consists of the nonwoven fabric with which the amount of eyes consists of the synthetic fiber and/or natural fiber which are about 10-500g or textile fabrics, papers (paper of fine quality, tissue paper, Japanese paper, etc.), and synthetic resin, these two base materials or more, and these complex can be illustrated. A thing desirable in these base materials is the complex of a nonwoven fabric and a nonwoven fabric, and a film, and especially a desirable thing is complex which one side becomes from the film in which one side does not have liquid permeability with a nonwoven fabric. In this invention, 1-5,000 micrometers of thickness of these base materials are 10-2,000 micrometers more preferably. It becomes it easy to do sinking in and coating of said macromolecule (1) of the specified quantity that thickness is 1 micrometers or more, and a sheet does not thickness-pass that thickness is 5,000 micrometers or less on the other hand, but it is easy to use. That what is necessary is for a well-known approach to be used, for example, just to apply approaches, such as the usual coating and padding, the coating approach and the sinking-in approach of the giant molecule (1) of this invention to a base material may distill off the solvent used for a polymerization, dilution, viscosity control, etc. by approaches, such as desiccation, as occasion demands, after performing coating and padding processing. [0040] Thus, since the sheet containing the nonaqueous absorber (B) of created this invention absorbs an organic solvent efficiently, it is used as a nonaqueous absorption sheet (D), and is mainly used for the purpose, such as a nonaqueous absorption sheet of an organic solvent, a lithium primary cell, a rechargeable battery, and the organic solvent system electrolytic solution for capacitors, and a leakage prevention sheet. The sheet of 0.1 - 100 g/cm² has the desirable liquid capacity (absorbed amount after centrifugal hydroextraction) to the propylene carbonate which is the typical solvent of a lithium cell, and this nonaqueous absorption sheet (D) has the still more desirable thing of 1 - 100 g/cm², although an absorbed amount also changes variously with purposes of use. The liquid retaining of the electrolytic solution etc. can fully be carried out as liquid capacity is two or more 0.1 g/cm, and the sheet which absorbed the organic solvent as it is 100g or less does not become thick too much.

[0041] Another invention in this invention is nonaqueous gel (C) which consists of a nonaqueous absorber (B) and an organic solvent (2). It is 0.1-99 / 1 - 99.9 % of the weight preferably, and 50 to 99.5 0.5-50-% of the weight, the ratios of said the nonaqueous (absorber B) / nonaqueous organic solvent in this nonaqueous gel (C) are 1-30 / 70 - 99 % of the weight especially preferably, and are 1-20 / 80 - 99 % of the weight most preferably. The gel strength of the nonaqueous gel which the ratio of ** (B) generated as it is 0.1 % of the weight or more is enough, the whole can be gelled, the content of ** (B) is enough in on the other hand a content being 99.9 or less % of the weight, and when it is used for gelation of the electrolytic solution etc., the conductivity of gel does not fall, or the addition of the electrolytic solution to need or the electrolyte mentioned later is too low, and does not become the lack of capacity.

[0042] As an organic solvent (2) used for the nonaqueous gel (C) of this invention The same thing as the aforementioned organic solvent is mentioned. For example, a methanol, ethanol, Alcoholic system organic solvents, such as propanol and a butanol, ethylene glycol, Glycol system organic solvents, such as propylene glycol, dimethyl carbonate, Carbonate system organic solvents, such as ethylene carbonate and propylene carbonate, Ketone system organic solvents, such as an acetone, dimethyl ketone, and a methyl ethyl ketone, Ether system organic solvents, such as diethylether, JITOKISHI ethane, a tetrahydrofuran, and dioxane Aromatic hydrocarbon system organic solvents, such as aliphatic hydrocarbon system organic solvents, such as a hexane and an octane, toluene, and a xylene, Lactam system organic solvents, such as lactone system organic solvents, such as carboxylate system organic solvents, such as methyl acetate, ethyl acetate, and propyl acetate, and gamma-butyrolactone, and epsilon caprolactam, etc. can be mentioned. The gamma-butyrolactone which is solvents, such as propylene carbonate whose organic solvents desirable in these are solvents, such as a lithium cell, ethylene carbonate, dimethyl carbonate, and a dimethoxyethane; capacitor, the methanol which are an epsilon caprolactam; solid fuel and the solvent of an ignition agent, ethanol, propanol; in addition to this, one sort or two sorts or more of mixture, such as toluene, a xylene, and propylene glycol, can be mentioned.

[0043] In this invention, these nonaqueous organic solvents may be solvents which contained salts, such as Li which is the electrolyte used for a lithium cell etc. by the need, in said owner solvent further. as the class of desirable Li salt contained in said organic solvent -- LiClO₄, LiBF₄, LiPH₆, LiAsF₆, and LiCF₃ -- as one sort in SO₃ and Li (CF₃SO₂)₂ or two sorts or more, and a still more desirable salt, they are LiBF₄ and/or LiPH₆. Although the content of Li salt added as occasion demands can be variously chosen by the purpose, need, Li

solubility, etc., it is the solvent which what was contained 0.5 to 50% of the weight in the weight of said organic solvent contained one to 20% of the weight desirable still more preferably. In addition, in this invention, since the proton of said carboxyl group and/or a sulfonic group may react with lithium salt when using the organic solvent containing said lithium salt, whenever [permutation / of the proton by the onium cation in this case / 90-100 mol% of] is desirable, and its 98-100-mol % of permutation is still more desirable.

[0044] Although following (viii) - (xi) are mentioned as the creation approach of this nonaqueous gel (C), for example, it is desirable to create the gel unified by the approach mentioned to (x), (xi), etc.

(viii) How to add ** (2) of the specified quantity to the nonaqueous absorber (B) of the shape of a particle of this invention mentioned above;

(ix) How to add ** (2) on the sheet containing ** (B);

(x); how to dissolve said macromolecule (1) in ** (2), and make ** (1) the gel unified by constructing a bridge with which bridge formation means of bridge formation by radiation irradiation, such as bridge formation by said cross linking agent, ultraviolet rays, and an electron ray, a gamma ray, and bridge formation by heating;

(xi); how to make it into the gel which unified 0 - 80 % of the weight when said copolymeric cross linking agent carried out the bottom polymerization of existence of the monomer in which other copolymerization is possible in ** (2) according to the carboxyl group and/or 20 - 100 % of the weight of sulfonic group content monomers which permuted the 30 - 100-mol % of proton by said onium cation, and the need.

[0045] The gestalt of the gel which consists of a nonaqueous absorber (B) and said organic solvent can be suitably chosen according to the purpose and application, and can illustrate configurations, such as the shape of the shape of a sheet, the letter of a block, a globular shape, and a cylinder, as a configuration, for example. They are the shape of a sheet, and a letter of a block, and the configuration where it is desirable in these has the desirable shape of a sheet, especially when using it as a gel cell of a cellular phone or a computer. The thickness of the gel in the case of considering as sheet-like gel has desirable 1-10,000 micrometers, and its 10-1,000 micrometers are still more desirable. What is necessary is just to choose suitably about the width and die length of sheet-like gel according to the purpose of use, a location, an application, etc. The approach of creating sheet-like gel for the mixture of said giant molecule (1), monomer, etc. and ** (2) by approaches, such as a laminating or coating, on the approach of making it gel in the container which the creation approach of the gel of these configurations also set by the configuration [especially limitation does not have, for example,] to create, and a cel, a release paper, a film, a nonwoven fabric, etc. can be illustrated.

[0046] Since [since a lot of / that it is little and / organic solvents for lithium cells are gelable therefore] the ratio rise of the electrolytic solution is attained and the rise of ionic conductivity is attained as the result, the nonaqueous absorber (B) or the nonaqueous absorbent (E), and/or nonaqueous gel (C) of this invention can be suitably used as a gelling agent for lithium cells. When using ** (B), the above (C), (D), and (E) as a gelling agent for lithium cells The thing which made the sheet-like bridge formation object absorb the organic solvent containing the aforementioned lithium electrolyte from a viewpoint of contact nature (interface interface) with an electrode, What is necessary is just to use the unified nonaqueous gel (C) which consists of an organic solvent containing the nonaqueous absorber (B) mentioned above and the above-mentioned lithium electrolyte as a gel electrolyte. It is useful for broad applications, such as leakage prevention sheets, such as the organic solvent system cell and capacitor for not only a nonaqueous absorbent (E), and the nonaqueous gel (C) and the nonaqueous absorption sheet (D) of the above thing to an organic solvent system but an electronic electrical machinery and apparatus, or automobiles, and a capacitor, and *****, the cell of an organic solvent system and the gel electrolyte cell of a capacitor, solid fuel of an alcoholic system, and an ignition agent.

[0047]

[Example] Hereafter, although an example and the example of a comparison explain this invention further, there is no this invention what is limited to these. The limitation and % which are not defined show weight % the following.

[0048] 360g (five mols) of example 1 acrylic acids, pentaerythritol triaryl ether 1.08g, and 1140g of water were put into the 2l. heat insulation polymerization tank. After cooling the temperature of a monomer solution to 0 degree C and reducing dissolved oxygen in a solution through nitrogen, 3.1g of hydrogen peroxide solution and 0.38g of L-ascorbic acid were added 35% with 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane) hydro chloride 0.36g as a polymerization initiator, and the polymerization was made to start. After subdividing gel for the generated water gel after a polymerization using a meat chopper, when 1353g (Sanyo Chemical Industries, Ltd. make) (four

mols) of 60% methanol solutions of the methyl carbonate (molecular weight: 203) of a 1, 2, 3, and 4-trimethyl imidazolinium cation was added to this gel, it was observed that the decarboxylation and the demethanol happened. The water which carried out infiltration of the gel which added said imidazolinium cation to gel, and used 100-degree C hot blast for it as a solvent using the band mold dryer (an infiltration dryer, the Inoue metal company make), and the methanol which sub**ed were distilled off, and it dried. The dry matter was ground using the cutter mill and the nonaqueous absorber (B1) which consists of a bridge formation object (A1) of this invention of the shape of a particle with a mean particle diameter of 400 micrometers was obtained.

[0049] Instead of the methyl carbonate of a 1, 2, 3, and 4-trimethyl imidazolinium cation used in the example 2 example 1, except having added 3307g (Sanyo Chemical Industries, Ltd. make) (4.5 mols) of 20% water solutions of triethyl ammonium hydroxide (molecular weight: 147), the same actuation as an example 1 was performed, and the nonaqueous absorber (B-2) which consists of a bridge formation object (A2) of the shape of a particle of this invention was obtained.

[0050] 184g (one mol) of example 3p-styrene sulfonic acids, styrene 104g (one mol), and divinylbenzene 1.8g were dissolved in 500g of ethyl acetate. 332g (0.8 mols) addition of the 45% ethanol solution (Sanyo Chemical Industries, Ltd. make) of the monomethyl carbonate (molecular weight: 187) of 1-ethyl-3-methyl imidazolium ion was carried out, and a part of proton of a sulfonic acid was permuted by this monomer solution by imidazolium ion. After reducing dissolved oxygen through nitrogen in this monomer solution, a monomer solution is heated at 60 degrees C using a water bath, and it is azobis-2,4-dimethylvaleronitrile. The polymerization of the polymerization initiator solution which diluted 0.6g with 12g ethanol was dropped and carried out. The gel containing the generated toluene was subdivided and the solvent dried at 50 degrees C under reduced pressure of 100hPa was distilled off using the reduced-pressure-drying machine. The dry matter was ground using the cutter mill and the nonaqueous absorber (B3) which consists of a bridge formation object (A3) of this invention of the shape of a particle with a mean particle diameter of 400 micrometers was obtained.

[0051] N-N methylenebis acrylamide 0.06g was mixed with 100g of 80% water solutions of the meta-acryloxy OKISHIECHIRU trimethylammonium chloride which is the monomer which has, the approach, i.e., the 4th class amino group, of example 3 publication of example of comparison 1 JP,58-154709,A, and 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane) hydro chloride 0.8g was further added as an initiator, and it mixed. This solution was put in into the core box container heated with the 85-degree C constant temperature bath, and carried out the polymerization. The polymerization object was taken out, it ground using the cutter mill, and the nonaqueous absorber (B' - 1) which consists of a cationic bridge formation object (A' - 1) of a comparison of the shape of a particle of 400 micrometers of mean diameters was obtained.

[0052] Cyclohexane 230ml and ethyl cellulose 1.0g were taught to the 500ml round bottom flask equipped with the approach of example 1 publication of example of comparison 2 JP,60-179410,A, i.e., an agitator, the condensator, and the dropping funnel, and the temperature up was carried out to 75 degrees C.

Dimethylaminoethyl methacrylate 26.2g and 70g of distilled water which is 12g of acrylic acids and the 3rd class amino-group content monomer in an Erlenmeyer flask independently were mixed, 5g [of 35 more% hydrochloric acids], N, and N-methylenebis acrylamide 0.5g was added, and it dissolved in homogeneity. 0.02g of ammonium persulfates was added as an initiator in this monomer solution, and the polymerization of this solution was dropped and carried out to said round bottom flask over 1.5 hours. After the polymerization, the cyclohexane was removed by the decantation, the particle of the shape of a generated bead was dried at 90 degrees C using the reduced-pressure-drying machine, and the nonaqueous absorber (B' - 2) which consists of a bridge formation object (A' - 2) of a comparison with a mean particle diameter of about 200 microns was obtained.

[0053] After putting 300g of water into the 500ml round bottom flask equipped with the approach, i.e., the thermometer, gas installation tubing, and the condensator of example 1 publication of example of comparison 3 JP,3-221582,A for perfectly saponificated POVAL of 2g, and partially saponificated POVAL (about 80% of saponification degrees) of 0.8g and permuting dissolved oxygen by it through nitrogen, it heated at 40 degrees C. Then, azobis-2,4-dimethylvaleronitrile which is dodecylacrylate 99.823g which is a monomer, ethylene-glycol-diacrylate 0.177g which is a cross linking agent, and a polymerization initiator The solution which consists of 0.5g was added at once in the flask, and was violently agitated by the agitating speed of 400rpm. Subsequently, the temperature up of the temperature inside a flask was carried out to 70 degrees C, the

polymerization was carried out at the temperature for 2 hours, the temperature up of the temperature inside a flask was carried out to 80 degrees C after that, it maintained for 2 hours, and the polymerization was completed. The nonaqueous absorber (B' - 3) which consists of a bridge formation object (A' - 3) of a comparison of the shape of a particle with a mean particle diameter of about 300 micrometers was obtained by drying, after carrying out the bead-like cross linked polymer a RO exception after a polymerization and washing a particle with water.

[0054] As methoxy ethyl acrylate 99.827g, hexanediol diacrylate 0.173g which is a cross linking agent, and an initiator, the mixed solution which consists of azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 0.1g was poured in, it heated in the glass casting polymerization container (thickness of 1cm) equipped with the approach, i.e., the thermometer, and gas installation tubing of example 1 publication of example of comparison 4 JP,11-35632,A at 50 degrees C under the nitrogen air current for 4 hours, and the polymerization was performed in it. Then, the temperature up was carried out to 80 degrees C, it maintained for 2 hours, and the polymerization was completed. The polymerization object was ground after cooling, the polymerization object was ground by the cutter mill to 0 degree C, and the nonaqueous absorber (B' - 4) which consists of a bridge formation object (A' - 4) of a comparison with a mean particle diameter of about 500 micrometers was obtained.

[0055] N, N' which are N-vinyl acetamide 40g and a cross linking agent in the 200ml separable flask of three lots equipped with nitrogen installation tubing, the thermometer, and the exhaust port into the approach of example 8 publication of example of comparison 5 JP,4-230250,A, i.e., the bath kept at 30 degrees C, - 1 and 4-butylene bis-acetamide 2.0mg was dissolved in 150g of water, nitrogen was introduced in the system by part for 1l./, and dissolved oxygen was deaerated. Then, 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane) hydro chloride 120mg dissolved in 10ml of degassed water was added, it leveled for 12 hours and the polymerization was carried out. After it judged the obtained water gel by the mixer equipped with the cutter and the acetone washed it, the vacuum drying was carried out at 80 degrees C for 12 hours. The dry particle was further ground by the cutter mill, and the nonaqueous absorber (B' - 5) which consists of a bridge formation object (A' - 5) of a comparison with a mean particle diameter of 400 micrometers was obtained.

[0056] The nonaqueous absorber (B' - 6) which performs the same actuation as an example 1 to the polymerization gel obtained in the example of comparison 6 example 1 except having changed to 60% methanol solution (Sanyo Chemical Industries, Ltd. make) of the methyl carbonate of a 1, 2, 3, and 4-trimethyl imidazolinium cation, and having used 226.7g (four mols).of aqueous ammonia solutions 30%, and becomes it from the bridge formation object (A' - 6) of a comparison with a mean particle diameter of 400 micrometers was obtained.

[0057] The liquid adsorption and liquid capacity to the nonaqueous absorber (B' - 1) which consists of a bridge formation object of the comparative shape of nonaqueous absorber (B1) - (B3) which consists of a bridge formation object of the shape of a particle of this invention, and a particle - (B' - 6) various organic solvents were measured by the following approach. The result is shown in Table 1.

Measurement of [measurement of liquid adsorption and liquid capacity] liquid adsorption; after adding 1.00g of nonaqueous particle-like absorbers into the mesh bag with a width [of 10cm], and a die length of 20cm made of nylon (opening: 75 micrometers) and being immersed into propylene carbonate the whole bag for 3 hours, it drained off water from propylene carbonate with for [superfluous] 30 minutes. Same actuation was performed using the empty bag and liquid adsorption (g/g) was measured by the bottom type.

liquid adsorption (g/g) = -- measurement [of the weight liquid capacity of the bag of the empty after weight-immersion of the sample bag after swelling]; -- the mesh bag made of nylon which measured the absorbed amount -- centrifugal hydroextraction equipment (it put into the Quoc Sun Co., Inc. make and the centrifugal diameter of 15cm, and at-long-intervals alignment dehydration was carried out with the rotational speed of 1,500rpm for 5 minutes.) Same actuation was performed also about the bag of the empty after immersion, and liquid capacity was measured by the bottom type.

Liquid capacity (g/g) = instead of the weight propylene carbonate of the bag of the empty after weight-dehydration of the sample bag after dehydration, gamma-butyrolactone, a methanol, and toluene were used, same actuation was performed, and receiving-each solvent liquid adsorption and liquid capacity were measured.

[0058]

[Table 1]

実施例	非水系 吸収体	アクリル酸系モノマー		γ-ブチロラクトン		モノマー		モノマー	
		吸収量(g)	保液量(g)	吸収量(g)	保液量(g)	吸収量(g)	保液量(g)	吸収量(g)	保液量(g)
実施例 1	B 1	300	260	160	138	140	121	20	17
実施例 2	B 2	140	90	90	78	85	70	16	12
実施例 3	B 3	260	222	190	162	110	83	65	50
比較例 1	B' - 1	10	7	13	8	30	21	1	1
比較例 2	B' - 2	12	8	10	7	49	29	2	1
比較例 3	B' - 3	5	3	12	8	13	8	17	14
比較例 4	B' - 4	12	9	13	8	14	10	1	1
比較例 5	B' - 5	12	0	10	7	38	26	2	1
比較例 6	B' - 6	14	10	16	11	27	20	1	1

[0059] While putting 72g of acrylic acids, mono-methoxy polyethylene-glycol acrylate (Nippon Oil & Fats [Co., Ltd.] make [BUREMMA AME-400,] number molecular weight of PEG: about 400) 28g, and methanol 100g into the 1l. round bottom flask equipped with example 4 agitator, nitrogen installation tubing, the condenser, the dropping funnel, and the thermometer and permuting dissolved oxygen by the contents of a flask through nitrogen, the temperature up of the temperature of contents was carried out to 50 degrees C using the water bath tub. The polymerization was continued at 50 degrees C after dropping termination for 2 hours, after that, the temperature up was carried out to 70 degrees C, the polymerization was carried out [the solution which dissolved separately azobis-2,4-dimethylvaleronitrile 0.1g which is a polymerization initiator in methanol 9.9g is dropped over about 2 hours using a dropping funnel, agitating under a nitrogen air current, the polymerization was carried out,] to them for 2 hours, and the polymerization was completed. After cooling the solution of the generated polymer to a room temperature, it was observed that a decarboxylation happens with 1, 2, 3 and the place that trickled 322g (about 0.95 mols) of 60% methanol solutions of the methyl carbonate (molecular weight 203) of a 4-trimethyl imidazolinium cation into the polymer solution in a round bottom flask using the dropping funnel used in the example 1, and dropping. After carrying out whole-quantity dropping of the imidazolinium cation solution, the polymer solution (polymer concentration: about 42%) which continued churning for about 2 hours and was permuted by the imidazolinium cation was obtained. 798g of gamma-butyrolactone was added in 100g of this polymer solution, it heated at 60 degrees C under reduced pressure, the methanol was distilled off, and the gamma-butyrolactone solution of 5% of polymer concentration was obtained. Added polyglycerol-polyglycidyl-ether 0.5g used for 100g of this gamma-butyrolactone solution in the example 4, put into the 100ml sample bottle, and sealed the sample bottle, and heat for 1 hour, it was made to gel in a 70-degree C thermostat, and the nonaqueous gel (C1) which consists of a nonaqueous absorber which consists of a bridge formation object of this invention, and an organic solvent was obtained.

[0060] In order to create the organic solvent content gel of an example of comparison 7PEO (polyethylene oxide) system, 95g of gamma-butyrolactone was mixed as the monomer of JP,6-68906,A given in an example, polyethylene-glycol (molecular weight: 400) monoacrylate 3g which is a cross linking agent, polyethylene-glycol diacrylate 2g, and a solvent. After adding azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 0.05g which is a polymerization initiator in the gamma-butyrolactone solution of 5% of this monomer concentration and dissolving in it, it put into the 100ml sample bottle, the polymerization was carried out at 60 degrees C under the nitrogen air current for 5 hours, and the nonaqueous gel (C' - 1) which consists of a nonaqueous absorber which consists of a comparative bridge formation object, and an organic solvent was obtained.

[0061] N and N-methylenebis acrylamide 0.1g was dissolved in 95g of gamma-butyrolactone as example of comparison 8 acryloyl trimethylammonium chloride 5g, and a cross linking agent. After adding azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 0.05g which is a polymerization initiator in the gamma-butyrolactone solution of 5% of this monomer concentration and dissolving in it, it put into the 100ml sample bottle, the polymerization was carried out at 60 degrees C under the nitrogen air current for 5 hours, and the nonaqueous gel (C' - 2) which consists of a nonaqueous absorber which consists of a comparative bridge formation object, and an organic solvent was obtained.

[0062] the nonaqueous gel (C' - 1) of the comparison created in the nonaqueous gel (C1) and the examples 7 and 8 of a comparison of this invention which were created in the example 4 -- and (C' - 2) -- being related -- immediately after creation -- and it passed and the gelation condition after strange was measured by the following approach. The result is shown in Table 2.

[-- immediately after creation -- passing -- measuring method] of the gelation condition after strange -- the created gel was observed, the criteria following on the following criteria estimated, and it considered as the gelation condition immediately after creation.

O : the whole is gelling completely and the reinforcement of gel also has it. [strong]

O : the reinforcement of gel is weak although the whole is gelling completely.

** : Gel is in a fritting solution condition, and if a sample bottle is toppled, gel will flow.

x : The whole has become liquefied and it is not gelling.

The sample bottle containing the created gel was sealed completely, and it heated for 30 days in the 80-degree C thermostat, passed through the condition of the gel after heating, and considered as the gelation condition after strange.

[0063] After carrying out 41.8g (0.102 mols) addition of the 45% ethanol solution of the monomethyl carbonate of 1-ethyl-3-methyl imidazolium ion used in 18.4g (0.1 mols) of example 5 styrene sulfonic acids, and the example 3 and permuting the proton of a sulfonic acid completely by imidazolium ion, using the rotary evaporator, it heated under reduced pressure and the ethanol and the methanol which carried out the byproduction of a solvent were distilled off. In the glove compartment under an argon gas air current, by imidazolium ion, styrene sulfonic-acid monomer 10g by which the proton was permuted completely was dissolved in propylene carbonate 90g in which LiPF₆ carried out the concentration 1 mol/L (7.2 g/L) dissolution, and trimethylol propane triaryl ether 0.1g which is a copolymeric cross linking agent, and azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 0.1g which is a polymerization initiator were added, and it dissolved. This monomer solution (monomer concentration: 10%) was put into the 100ml sample bottle, argon gas was poured into the monomer solution, dissolved oxygen was permuted, the sample bottle was sealed completely, it heated in the 60-degree C thermostat for 5 hours, and the nonaqueous gel (C2) which consists of a nonaqueous absorber which consists of a bridge formation object of this invention, and an organic solvent was obtained. Except having used the propylene carbonate in which made monomer concentration 5% and LiPF₆ carried out the concentration 1.5 mol/L (10.8 g/L) dissolution, the same actuation as the above was performed and the nonaqueous gel (C3) of this invention which consists of a nonaqueous absorber which consists of a bridge formation object of this invention, and an organic solvent was obtained.

[0064] Instead of the styrene sulfonic acid which permuted the proton by example of comparison 9 imidazolium ion, except having used polyethylene-glycol (molecular weight: 400) monoacrylate, the same actuation as an example 5 was performed, and the nonaqueous gel (C' - 3) and nonaqueous gel (C' - 4) which consist of a nonaqueous absorber which consists of a comparative bridge formation object, and an organic organic solvent were obtained.

[0065] Instead of the styrene sulfonic acid which permuted the proton by example of comparison 10 imidazolium ion, except having used acrylonitrile, the same actuation as an example 5 was performed, and the nonaqueous gel (C' - 5) and nonaqueous gel (C' - 6) which consist of a nonaqueous absorber which consists of a comparative bridge formation object, and an organic solvent were obtained.

[0066] Instead of the styrene sulfonic acid which permuted the proton by example of comparison 11 imidazolium ion, except having used acryloyl trimethylammonium chloride, the same actuation as an example 5 was performed, and the nonaqueous gel (C' - 7) and nonaqueous gel (C' - 8) which consist of a nonaqueous absorber which consists of a comparative bridge formation object, and an organic solvent were obtained.

[0067] Nonaqueous gel (C2) - which consists of a nonaqueous absorber which consists of a bridge formation object of this invention obtained by the approach of an example 5, and an organic solvent (C3), About nonaqueous gel (C' - 3) - (C' - 8) which consists of a nonaqueous absorber which consists of a bridge formation object of the comparison obtained by the approach of the examples 9-11 of a comparison, and an organic solvent, it passed immediately after creation by the aforementioned approach, and the gelation condition after strange was measured, and the ionic conductivity of gel was measured by the following approach. The result is shown in Table 2.

The gel which carried out [measurement of ionic conductivity of gel] creation was started with a diameter of 1cm in the shape of a cylinder, this gel was put between platinum-electrode disks with a diameter of 1cm, and the ionic conductivity in 25 degrees C was measured using the impedance analyzer on conditions with an applied voltage [of 0.5mV], and a sweep frequency of 5-13MHz.

[0068]

[Table 2]

実施例	非水系 ゲル	有機溶媒	モノマー 濃度(%)	ゲル化の状態		ゲルの伝導度 (ms/cm)
				作成直後	経日後	
実施例 4	C 1	アブ・アクリル	6	◎	◎	—
実施例 6	C 2	アブ・メタクリレート	10	◎	◎	4.2
	C 3	アブ・メタクリレート	6	◎	◎	7.9
比較例 7	C* - 1	アブ・アクリル	6	△	×	—
比較例 8	C* - 2	アブ・アクリル	6	○	×	—
比較例 9	C* - 3	アブ・メタクリレート	10	○	△	3.5
	C* - 4	アブ・メタクリレート	6	×	×	ゲル化せず測定不可
比較例 10	C* - 5	アブ・メタクリレート	10	○	△	3.6
	C* - 6	アブ・メタクリレート	6	×	×	ゲル化せず測定不可
比較例 11	C* - 7	アブ・メタクリレート	10	○	×	3.2
	C* - 8	アブ・メタクリレート	6	×	×	ゲル化せず測定不可

[0069] While putting 72g of acrylic acids, mono-methoxy polyethylene-glycol acrylate (Nippon Oil & Fats [Co., Ltd.] make [BUREMMA AME-400,] number molecular weight of PEG: about 400) 28g, and methanol 100g into the 1l. round bottom flask equipped with example 6 agitator, nitrogen installation tubing, the condensator, the dropping funnel, and the thermometer and permuting dissolved oxygen by the contents of a flask through nitrogen, the temperature up of the temperature of contents was carried out to 50 degrees C using the water bath tub. Azobis-2,4-dimethylvaleronitrile which is a polymerization initiator separately The polymerization was continued at 50 degrees C after dropping termination for 2 hours, after that, the temperature up was carried out to 70 degrees C, the polymerization was carried out [the solution which dissolved 0.1g in methanol 9.9g is dropped over about 2 hours using a dropping funnel, agitating under a nitrogen air current the polymerization was carried out,] to them for 2 hours, and the polymerization was completed. After cooling the solution of the generated polymer to a room temperature, it was observed that a decarboxylation arises with 1, 2, 3 and the place that trickled 271g (about 0.8 mols) of 60% methanol solutions of the methyl carbonate (molecular weight 203) of a 4-trimethyl imidazolinium cation into the polymer solution in a round bottom flask using the dropping funnel used in the example 1, and dropping. After carrying out whole-quantity dropping of the imidazolinium cation solution, the polymer solution (polymer concentration: about 47%) which continued churning for about 2 hours and was permuted by the imidazolinium cation was obtained. the polyglycerol polyglycidyl ether (DENAKORU 521 and the product made from NAGASEKEMUKEKKUSU --) which is a reactant cross linking agent at 100g of polymer solutions permuted by this imidazolinium cation The epoxy number : by using the 100-degree C dryer of the ** style, and heating and drying for 10 minutes, after adding about 5g [0.047], mixing and coating with thickness with a thickness of 200 micrometers on a release paper using a knife coating machine The used methanol was distilled off while constructing the bridge in the polymer. The nonaqueous absorption sheet (D1) which consists of a bridge formation object of this invention with a thickness of about 80 micrometers was obtained by removing a release paper from a polymer after desiccation. When the amount of eyes of this sheet was measured, the amounts of eyes were about 100 g/m².

[0070] polyester / polyethylene nonwoven fabric with an example 7 thickness of 47 micrometers (ARUSHIMAA -- 0404 WTO) After being immersed into the mixed solution of the polymer solution of the imidazolinium cation which obtained Unitika Make in the example 4, and polyglycerol polyglycidyl ether, The appearance from which the amount of sinking in of a polymer solution is set to about 100g/m², and the nonwoven fabric which sank in using the mangle were extracted, and the compound nonaqueous absorption sheet (D2) of 15-minute heating and this invention of eyes **** 47 g/m² of the nonaqueous absorber which dries and consists of a bridge formation object of this invention was obtained in the 90-degree C dryer of the ** style after that. When the thickness of this sheet was measured, it was about 65 micrometers.

[0071] The lamination sheet (total thickness: about 55 micrometers) which carried out the sand lamination of the polyethylene so that it might become the thickness of about 10 micrometers at one side of the nonwoven fabric used in the example 8 example 7 was created. The amount of eyes of a mixed solution carried out coating of the inside of the mixed solution of the polymer solution of an imidazolinium cation and polyglycerol polyglycidyl ether which were obtained in the example 6 to the field of the nonwoven fabric of the direction

which does not laminate polyethylene using the appearance and the knife coating machine used as about 100 g/m². The compound nonaqueous absorption sheet of eyes **** 47 g/m² of the 15-minute heating and nonaqueous absorber which dry and consist of a bridge formation object of this invention (D3) was obtained in the 90-degree C dryer of the ** style after that. When the thickness of this sheet was measured, it was about 75 micrometers.

[0072] 332g (0.8 mols) addition of the 45% ethanol solution of the monomethyl carbonate of 1-ethyl-3-methyl imidazolium ion used for 84g (one mol) of example 9 methacrylic acids in the example 3 was carried out, and the proton of a methacrylic acid was permuted by imidazolium ion. (Monomer concentration: About 41%) In this monomer solution, 0.3g (par butyl ND, the Nippon Oil & Fats [Co., Ltd.] make, 10 hour half-life temperature: 46.5 degrees C) of t-butylperoxy neodecanoate which is trimethylolpropane triacrylate 0.1g and the polymerization initiator which are a copolymeric cross linking agent was added. Into this monomer solution, the polyester nonwoven fabric (appeal AN060) with a thickness of about 400 micrometers was immersed, and the amount of sinking in of a monomer solution extracted the nonwoven fabric using 500 g/m² and a mangle. the place put in into the fair wind dryer which suspended the ventilation which heated the nonwoven fabric with which this monomer solution sank in at 80 degrees C -- the polymerization began immediately. After carrying out a polymerization at this temperature for 30 minutes, by starting ventilation and heating for further 1 hour, while completing the polymerization, the ethanol which is a solvent was distilled off, and the compound nonaqueous absorption sheet (D4) containing the nonaqueous absorber which consists of a bridge formation object of this invention was obtained. When the amount of eyes of the nonaqueous absorber which consists of a bridge formation object of the thickness of this absorption sheet and this invention was measured, the amounts of eyes of thickness of about 450 microns and a nonaqueous absorber were about 200 g/m².

[0073] The nonwoven fabric (ARUSHIMA A0404WTO) used in the example of comparison 12 example 7 was used as the comparative sheet (D' - 1) as it was.

[0074] The nonwoven fabric (appeal AN040) used in the example of comparison 13 example 5 was used as the comparative sheet (D' - 2) as it was.

[0075] The liquid adsorption and the liquid capacity, the rate of adsorption, back ****, and back **** of the nonaqueous absorption sheet to an organic solvent were measured by the following approach by the following approach about the sheet (D' - 1) (D' - 2) of the comparison indicated for absorption sheet [of this invention] (D1) - (D4) and the examples 12-13 of a comparison which were indicated in the examples 6-9.

Measurement of the liquid adsorption of [measurement of liquid adsorption [of a nonaqueous absorption sheet], and liquid capacity] nonaqueous absorption sheet; after the sheet cut out to 5x5cm was immersed into propylene carbonate for 3 hours, the sheet was fixed with a clip, it drained off water from propylene carbonate with for [superfluous] 30 minutes, and liquid adsorption (g/cm²) was measured by the bottom type.

Liquid adsorption of a sheet (g/cm²) = the weight of the sheet after swelling / 25 (cm²)

Measurement of the liquid capacity of a sheet: Put in the sheet which measured the absorbed amount into the mesh bag made of nylon, and it is centrifugal hydroextraction equipment (it put into the Quoc Sun Co., Inc. make and the centrifugal diameter of 15cm, at-long-intervals alignment dehydration was carried out with the rotational speed of 1,500rpm for 5 minutes, and liquid capacity was measured by the bottom type.).

Liquid capacity (g/cm²) = weight of the bag of (weight g)-sky of the sample bag after dehydration (g) /25 (cm²)

Instead of propylene carbonate, gamma-butyrolactone was used, same actuation was performed, and receiving-each solvent liquid adsorption and liquid capacity were measured.

[0076] The sheet cut out to 5x5cm was placed on the [measurement of rate of adsorption] glass version, and the edge of a sheet was fixed with the Scotch tape (trademark) so that a sheet might stick to the glass version. The syringe was used for the center section of the sheet, propylene carbonate 1.0g was added, and time amount until the added propylene carbonate is absorbed by the whole-quantity sheet was made into rate of adsorption.

The sheet which cut out five sheets of filter papers (ADVANTEC Oriental company make, NO.2) with a [measurement of strike-through nature and rate of strike-through] diameter of 12.5cm to 5x5cm on it in piles was placed, the syringe was used for the center section of the sheet, propylene carbonate 1.0g colored with the color was added, and the following indexes estimated back **** on the rear face of a sheet of the propylene carbonate which passed the sheet and was absorbed by the filter paper.

O : -- completely -- nothing [strike-through] and O: -- almost -- nothing [strike-through], **:little *****,

and x: -- abundant -- ***** -- it asked for back **** by the bottom type by measuring the weight of the filter paper before and behind a trial again.

(weight g) x100[0077 of rate of strike-through (%) = {weight (g) of the filter paper before the (weight g)-trial of the filter paper after a trial} / added propylene carbonate --]

[Table 3]

実施例	非水系 吸収シート	アセトン		γ-ブチロラクトン		吸液速 度(秒)	裏抜け性試験	
		吸液量(g)	保液量(g)	吸液量(g)	保液量(g)		裏抜け 性	裏抜け率 (%)
実施例 6	D 1	30	25	16	14	360	○	0.8
実施例 7	D 2	20	16	10	8	2	△	6.2
実施例 8	D 3	18	15	10	8	2	⊙	0
実施例 9	D 4	62	53	40	26	1	○~△	3.2
比較例 12	D' - 1	0.5	0.03	0.5	0.03	2	×	82.6
比較例 13	D' - 2	1.6	0.05	1.7	0.05	1	×	52.3

[0078] The following things are clear from Table 1.

** Compared with nonaqueous absorber (B' - 1) - (B' - 6) which consists of a bridge formation object of the nonaqueous absorber (B1) which consists of a bridge formation object of this invention - (B3) a comparison, the liquid adsorption and liquid capacity to a polar solvent, such as propylene carbonate, and gamma-butyrolactone, a methanol, are remarkably high. About propylene carbonate, gamma-butyrolactone, etc. which are especially used for the solvent of the electrolytic solution etc., the difference is remarkable.

** By bringing close to the structure of a solvent of making polymer structure absorbing, liquid absorption and liquid retaining are comparatively possible also about a polar low organic solvent like toluene.

[0079] The following things are clear from Table 2.

** Even if the concentration of the nonaqueous absorber which consists of a bridge formation object is little compared with nonaqueous gel (C' - 1) - (C' - 8) of the nonaqueous gel (C1) of this invention - (C3) a comparison, the gel strength containing solvents, such as gamma-butyrolactone and propylene carbonate, can create firm high gel.

** Compared with nonaqueous gel (C' - 1) - (C' - 8) of the nonaqueous gel (C1) of this invention - (C3) a comparison, pass and the stability of the gel after strange is remarkably excellent.

** The nonaqueous gel (C2) (C3) which consists of a nonaqueous absorber which consists of a bridge formation object of this invention containing Li ion etc., and an organic solvent has the high ionic conductivity of gel compared with nonaqueous gel (C' - 3) - (C' - 8) which consists of a nonaqueous absorber which consists of a comparative bridge formation object, and an organic solvent. Also in a system with high lithium ion concentration with low and bridge formation object concentration, since gel strength can create firm high gel, the steep rise of the ionic conductivity of gel is possible for especially the nonaqueous gel (C3) that consists of a nonaqueous absorber which consists of a bridge formation object of this invention, and an organic solvent.

[0080] The following things are clear from Table 3.

** Compared with the sheet (D' - 1) (D' - 2) of the nonaqueous absorption sheet (D1) of this invention - (D4) a comparison, liquid adsorption and liquid capacity are remarkably high compared with propylene carbonate, gamma-butyrolactone, etc. About especially liquid capacity, the difference is remarkable.

** Compared with the sheet (D' - 1) (D' - 2) of the nonaqueous absorption sheet (D1) of this invention - (D4) a comparison, the strike-through nature and the rate of a strike-through of a sheet are remarkably lower still. The strike-through of the absorption sheet (D3) of this invention which used the nonwoven fabric which laminated especially the polyethylene sheet as a base material is not carried out at all.

[0081]

[Effect of the Invention] The nonaqueous absorber of this invention, a nonaqueous absorption sheet, nonaqueous gel, and a nonaqueous absorbent do the following effectiveness so.

** Since the liquid adsorption to various kinds of organic solvents is remarkably high compared with the conventional nonaqueous absorber, the nonaqueous absorber which consists of a bridge formation object of this invention can make a lot of organic solvents gel by addition of pole small quantity. Moreover, since liquid capacity is also high, even if some pressures are applied, the organic solvent which carried out liquid absorption

is not swept out.

****** even if some pressures require it since the nonaqueous absorption sheet of this invention has high liquid adsorption and liquid capacity compared with the conventional sheet and, in order to hardly sweep out the organic solvent which carried out liquid absorption, even if the thickness and total area of a sheet are small -- a lot of organic solvents -- a short time -- liquid absorption -- liquid retaining can be carried out. [remarkably as opposed to an organic solvent]

****** the case where the nonaqueous absorption sheet of this invention is used as a leakage prevention sheet of the electrolytic solutions, such as an organic solvent system cell and a capacitor, etc. -- a pole -- a thin facet -- there is no possibility of the electrolytic solution polluting other parts or exposing a lot of organic solvents outside with the sheet of a product for a short time even if it can carry out liquid retaining, and leakage of the electrolytic solution etc. arises, liquid absorption / since the strike-through nature of a sheet is also low.

****** Since it is possible to also create the nonaqueous gel unified by using the nonaqueous absorber or nonaqueous absorbent which consists of a bridge formation object of this invention, and an organic solvent, it can respond also to the application of package loess, such as solid fuel and a gel cell, enough.

****** Further, since the nonaqueous gel of this invention can also gel the system which can create the firm high gel of gel strength, and contains a lot of electrolytes, such as a lithium ion, even if the pure part of a bridge formation object is low, it can create conductive high gel.

****** Moreover, since it is long-term very stable, the nonaqueous gel which consists of a nonaqueous absorber which consists of a bridge formation object, and an organic solvent does not have a possibility that gel may deteriorate and the electrolytic solution etc. may be exposed.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-251178

(43)Date of publication of application : 09.09.2003

(51)Int.Cl.

B01J 20/26
B01J 20/28
B01J 20/30
C08F 8/00
C08J 3/24
C08J 5/24
H01G 9/02
H01G 9/035
// H01M 10/40
C08L101:02

(21)Application number : 2002-326888

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 11.11.2002

(72)Inventor : SUMIYA TAKASHI
OTANI KAZUYA

(30)Priority

Priority number : 2001396347 Priority date : 27.12.2001 Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS ABSORBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous absorber having high absorbing ability and gelling ability with respect to various kinds of organic solvents and capable of absorbing and gelling a large amount of organic solvents with a small amount of addition.

SOLUTION: The nonaqueous absorber (B) comprises a polymer (1) crosslinked material (A) containing 20-100 wt.% of a constituent unit having carboxy group and/or a sulfonic acid group in the molecular and in which 30-100 mol.% of proton of the carboxyl group and/or the sulfonic acid group is substituted with onium cation, and a nonaqueous gel comprising the nonaqueous absorber (B) and an organic solvent (2), a nonaqueous absorbing sheet containing the nonaqueous absorber (B) and a nonaqueous absorbing agent comprising the absorber (B) are also provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-251178
(P2003-251178A)

(43) 公開日 平成15年9月9日 (2003.9.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
B 0 1 J 20/26		B 0 1 J 20/26	G 4 F 0 7 0
20/28		20/28	Z 4 F 0 7 2
20/30		20/30	4 G 0 6 6
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	4 J 1 0 0
C 0 8 J 3/24	C E R	C 0 8 J 3/24	C E R Z 5 H 0 2 9
審査請求 有 請求項の数12 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-326888 (P2002-326888)
(22) 出願日 平成14年11月11日 (2002. 11. 11)
(31) 優先権主張番号 特願2001-396347 (P2001-396347)
(32) 優先日 平成13年12月27日 (2001. 12. 27)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002288
三洋化成工業株式会社
京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(72) 発明者 住谷 隆
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内
(72) 発明者 大谷 和也
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系吸収体

(57) 【要約】

【課題】 各種の有機溶媒に対する吸収力・ゲル化力が極めて高く、少量の添加で有機溶媒を多量に吸収、ゲル化できる非水系吸収体を提供する。

【解決手段】 分子内にカルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位を20～100重量%含有し、且つ該カルボキシル基及び／又は該スルホン酸基のプロトンの30～100モル%がオニウムカチオンで置換されてなる高分子(1)の架橋体(A)からなることを特徴とする非水系吸収体(B)；並びに該(B)及び有機溶媒(2)からなる非水系ゲル；該(B)を含有する非水系吸収シート；該(B)からなる非水系吸収剤である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内にカルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位を20～100重量%含有し、且つ該カルボキシル基及び／又は該スルホン酸基のプロトンの30～100モル%がオニウムカチオンで置換されてなる高分子(1)の架橋体(A)からなることを特徴とする非水系吸収体(B)。

【請求項2】 前記オニウムカチオンが第4級アンモニウムカチオンである請求項1記載の吸収体(B)。

【請求項3】 前記第4級アンモニウムカチオンが、脂肪族系アンモニウムカチオン、イミダゾリニウムカチオン、及びイミダゾリウムカチオンからなる群から選ばれる1種又は2種以上である請求項1又は2記載の吸収体(B)。

【請求項4】 前記高分子(1)のカルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位の含量が40～100モル%であり、且つ該カルボキシル基及び／又は該スルホン酸基のプロトンの50～100モル%がオニウムカチオンで置換されてなる請求項1～3の何れか記載の吸収体(B)。

【請求項5】 前記(A)が、前記オニウムカチオンによる置換が前記高分子(1)の重合前又は重合後の段階で行って得られてなる請求項1～4の何れか記載の吸収体(B)。

【請求項6】 プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、メタノール、及びエタノールからなる群から選ばれる有機溶媒に対する保液量が10g～1,000g/gである請求項1～5の何れか記載の吸収体(B)。

【請求項7】 請求項1～6の何れか記載の吸収体(B)及び有機溶媒(2)からなる非水系ゲル(C)。

【請求項8】 前記有機溶媒(2)がアルコール系有機溶媒、グリコール系有機溶媒、カーボネート系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、エーテル系有機溶媒類、脂肪族炭化水素系有機溶媒、芳香族炭化水素系有機溶媒、カルボン酸エステル系有機溶媒、ラクトン系有機溶媒、及びラクタム系有機溶媒からなる群から選ばれる1種又は2種以上である請求項7記載のゲル(C)。

【請求項9】 分子内にカルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位を20～100重量%含有し、且つ該カルボキシル基及び／又は該スルホン酸基のプロトンの30～100モル%がオニウムカチオンで置換されてなる高分子(1)を前記有機溶媒(2)中に溶解し、架橋剤による架橋、紫外線・放射線の照射による架橋、加熱による架橋からなる群から選ばれる1つ又は2つ以上の架橋手段を用いて架橋するか、又は30～100モル%のプロトンをオニウムカチオンで置換したカルボン酸基及び／又はスルホン酸基含有モノマー20～100重量%、及び必要により他の共重合可能なモノマー0～80重量%を、前記(2)中で架橋剤の存在下重合する請求項7又は8記載のゲル(C)の製造法。

【請求項10】 請求項1～8の何れか記載の吸収体(B)、及び不織布、織布、紙、フィルムからなる群から選ばれる基材からなる非水系吸収シート(D)。

【請求項11】 分子内にカルボン酸基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位を20～100重量%含有し、且つ該カルボン酸基及び／又は該スルホン酸基のプロトンの30～100モル%がオニウムカチオンで置換されてなる高分子(1)を、不織布、織布、紙、フィルムからなる群から選ばれる1つ又は2つ以上の基材に含浸及び／又は塗工した後、架橋剤による架橋、紫外線、電子線、ガンマ線等の照射による架橋、加熱による架橋からなる群から選ばれる1つ又は2つ以上の架橋手段を用いて該(1)を架橋するか、又は30～100モル%のプロトンをオニウムカチオンで置換したカルボン酸及び／又はスルホン酸含有モノマー20～100重量%、他の共重合可能なモノマーを0～80重量%、及び架橋剤からなる混合溶液を、上記基材に、含浸及び／又は塗工した後、該基材を重合開始剤の使用、紫外線・放射線の照射、加熱からなる群から選ばれる1つ又は2つ以上の手段を用いて重合する請求項10記載のシート(D)の製造法。

【請求項12】 請求項1～8の何れか記載の吸収体(B)からなり、その形状が平均粒径1～5,000 μ mの粒子状である非水系吸収剤(E)。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定の組成の架橋体からなる非水系吸収体及びその非水系吸収ゲル、非水系吸収シート、非水系吸収剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、ポリアクリル酸ナトリウム塩の架橋体が吸水性樹脂として種々の用途で使用されているが、この組成では、水や尿に関する吸収量は高いものの、有機溶媒に関しては、樹脂が全く膨潤しないため、それら有機溶媒の吸収剤やゲル化剤としては応用されていない。有機溶媒を吸収する架橋樹脂としては、①ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルトリアルキルアンモニウムクロリド等の3級又は第4級アミノ基含有モノマーの架橋重合体(特許文献1)、②前記3級アミノ基含有モノマーとカルボキシル基を有するビニル単量体の共重合体の架橋体からなるアルコール吸収剤(特許文献2)、③炭素数10～16の1価脂肪族アルコールの(メタ)アクリレートの架橋体や溶解度パラメーター9以下の単量体の架橋体からなる吸油剤(特許文献3)、④アルコキシアルキル(メタ)アクリレート等の架橋体やN-ビニルラクタムの架橋体からなる吸液性樹脂(特許文献4)、⑤N-ビニルアセトアミドの架橋体からなる吸液性樹脂(特許文献5)等が提案されている。また、リチウム電池やコンデンサーの分野では、通常電解液としてはプロピレンカー

ポネートやγ-ブチロラクトン等の極性有機溶媒が使用されており、電池等の薄型化（ケーシングレス等が目的）や破損時の漏液防止等のために、この有機溶媒をゲル化させるニーズが強く、電解液をゲル化させるための高分子として、⑥ポリアルキレンオキサイド系架橋体（以下PEO系と称する）（特許文献6）、⑦ポリアクリルニトリル系架橋体（以下PAN系と称する）（特許文献7）、⑧ポリアクリル酸エステル系架橋体、また前記①と同様な組成のポリマーを電解液のゲル化剤として使用する方法（特許文献8）等が提案されている。

【0003】

【特許文献1】特開昭58-154709号公報

【特許文献2】特開昭60-179410号公報

【特許文献3】特開平4-100539号公報

【特許文献4】特開平11-35632号公報

【特許文献5】特開平4-230250号公報

【特許文献6】特開昭62-285954号公報

【特許文献7】特開平8-264205号公報

【特許文献8】特開2000-331533号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、①の架橋体はアルコールに対しては比較的高い吸収量を示すものの、アルコール以外の有機溶媒、例えばプロピレンカーボネートやγ-ブチロラクトン、トルエン等に関しては吸収量が低いばかりでなく、この種のカチオンポリマーはアミノ基とエステル基の分子内相互作用により、pHが4以上の領域ではエステル基の分解が極めて起こり易く、電解液のゲル化剤等のポリマーの耐久性を要求される用途には適さない問題点があった。また、③～⑧のポリマーの架橋体に関しては、これらポリマーは基本的に非イオン系のポリマーであるため、対象とする前記有機溶媒でポリマーの解離が起こらないため、対象の有機溶媒に対する吸収力やゲル化力が弱く、これら有機溶媒を吸収、ゲル化するためには、多量のポリマーの添加が必要となり非経済的であるばかりか、電池やコンデンサー等の用途に使用した場合、多量のポリマーの添加により電解液の伝導度が低下したり、電気特性を悪化させたりする等の問題点があった。更に、リチウム電池やコンデンサーは、携帯電話、コンピューター、各種家電製品等に使用されているが、有機溶媒系の電解液が漏れると、有毒ガスが発生したり、他のIC、半導体等の基盤を汚染したり、場合によっては発火する等の問題がある。これら電解液の漏液の防止に関しては、実用上不織布シート等しか提案されておらず、不織布ではこれら電解液に対する保液量が極めて少なく、多量に漏液が起こった場合は全く防御できず、これら有機溶媒を多量に保液できるシート等に関する開発の要望が強かった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記状況に鑑み鋭意検討した結果、特定組成の架橋体からなる非

水系吸収体は前記有機溶媒に対する吸収力・ゲル化力が極めて高く、少量の添加で有機溶媒を多量に吸収したり、ゲル化したりできること、また、該非水系吸収体を含むシートは前記有機溶媒の保液量が極めて高く有機溶媒を多量に保液できることを見出し本発明に到達した。すなわち本発明は、分子内にカルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位を20～100重量%有し、且つ該カルボキシル基及び／又は該スルホン酸基のプロトンの30～100モル%がオニウムカチオンで置換されてなる高分子（1）の架橋体（A）からなることを特徴とする非水系吸収体（B）；並びに該（B）及び有機溶媒（2）からなる非水系ゲル（C）；該（B）を含む非水系吸収シート（D）；該（B）からなる非水系吸収剤（E）；及びこれらの製造法である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において、非水系吸収体（B）は対象の有機溶媒を吸収、ゲル化させるために、分子内にカルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位を所定量含有し、且つ該カルボキシル基及び／又は該スルホン酸基のプロトンが、所定量オニウムカチオンで置換されてなる高分子（1）の架橋体（A）からなることを特徴とする。カルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位（a）としては、カルボキシル基を有するモノマー【例えば（メタ）アクリル酸、エタアクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、ケイ皮酸、及びそれらの無水物等】；スルホン酸基含有モノマー【例えば脂肪族ビニルスルホン酸【ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸等】、（メタ）アクリレート型スルホン酸【スルホエチル（メタ）アクリレート、スルホプロピル（メタ）アクリレート等】及び（メタ）アクリルアミド型スルホン酸【アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等】】等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を高分子（1）中の構成単位とすることができる。好ましくは炭素数3～30のカルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位である。

【0007】また、カルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位を分子内に所定量含有する高分子（1）を得る方法として、上記の構成単位（a）を形成するモノマー（a'）を所定量重合する方法の他に、例えば、前記カルボキシル基、スルホン酸基含有モノマーのエステル化物やアミド化物等の様な容易にカルボキシル基やスルホン酸基に変更できるモノマーを重合し、加水分解等の方法を用いて、所定量のカルボキシル基やスルホン酸基の構成単位を分子内に導入したもの、カルボキシメチルセルロースに代表されるカルボキシル基、スルホン酸基含有多糖類高分子及び該多糖類と他のモノマーとのグラフト共重合体等を例示することができるが、

最終的にカルボキシル基及び／又はスルホン酸基の構成単位を所定量含有するポリマーが得られるものであれば特に限定はない。本発明において、カルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位の高分子(1)中の含有量は、高分子(1)の重量に基づいて通常20～100重量%、好ましくは40～100重量%、更に好ましくは60～100重量%である。含有量が20%未満であると、後述するオニウムカチオンでカルボン酸やスルホン酸のプロトンを置換しても対象となる有機溶媒に対する吸収量が低下したり、少量では対象の有機溶媒をゲル化できない場合がある。

【0008】本発明において、カルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位以外の構成単位を形成する共重合可能なモノマー(b)としては、例えば(メタ)アクリル酸アルキル(炭素数1～30)エステル類[(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等]；(メタ)アクリル酸オキシアルキル(炭素数1～4)類[(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸モノ(ポリエチレングリコール)エステル(PEG数平均分子量：100～4000)、(メタ)アクリル酸モノ(ポリプロピレングリコール)エステル(PPG数平均分子量：100～4000)、(メタ)アクリル酸モノメトキシポリエチレングリコール(PEG数平均分子量：100～4000)、(メタ)アクリル酸モノメトキシプロピレングリコール(PPG数平均分子量：100～4000)等]、(メタ)アクリルアミド類[(メタ)アクリルアミド、(ジ)メチル(メタ)アクリルアミド、(ジ)エチル(メタ)アクリルアミド、(ジ)プロピル(メタ)アクリルアミド等]、アリルエーテル類[メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールモノアリルエーテル等]、炭素数4～20の α -オレフィン類[イソブチレン、1-ヘキセン、1-オクテン、イソオクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン等]、炭素数8～20の芳香族ビニル化合物類[スチレン、*t*-ブチルスチレン、オクチルスチレン等]、その他のビニル化合物[N-ビニルアセトアミド、カブロン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等]、アミノ基含有モノマー[ジアルキル(アルキルの炭素数：1～5)アミノエチル(メタ)アクリレート、メタ(アクリロイル)オキシエチルトリアルキル(アルキル炭素数：1～5)アンモニウムクロリド、プロマイド又はサルフェート等]及び前記カルボキシル基、スルホン酸基を有する

モノマーのアルカリ金属塩、1～3級アミン塩又はアルカノールアミン塩等を挙げることができる。これらのモノマー(b)は、1種又は2種以上を、必要により前記(a')と所定量の範囲内(ポリマー構成単位の80%未満)で共重合すればよい。

【0009】前記モノマー(b)の中で、モノマーの重合性や生成したポリマーの安定性等の観点から、(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、(メタ)アクリル酸オキシアルキル類、アリルエーテル類、 α -オレフィン類、芳香族ビニル化合物類が好ましい。また、本発明においては、種々の有機溶媒の吸収やゲル化を対象としているため、それら対象となる有機溶媒のSP値(ソリュビリティパラメーター)に合わせて、有機溶媒とモノマー(b)のSP値との差が5以下のモノマー(b)を選択した方が吸収量やゲル化力が上がりやすいため好ましく、対象とする有機溶媒のSP値と前記モノマー(b)のSP値が3以下のものを選択した方がより好ましい。

【0010】本発明において、前記カルボキシル基及び／又はスルホン酸基のプロトンをオニウムカチオンで30～100モル%置換することが必須である。オニウムカチオンとしては、第4級アンモニウムカチオン(I)、3級ホスホニウムカチオン(II)、第4級ホスホニウムカチオン(III)、3級オキソニウムカチオン(IV)からなるカチオンの群から選ばれる1種又は2種以上である。第4級アンモニウムカチオン(I)としては、下記(I-1)～(I-11)が挙げられる(以下カチオンの言葉は省略)。(I-1)炭素数4～30又はそれ以上のアルキル及び／又はアルケニル基を有する脂肪族系第4級アンモニウム；テトラメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリメチルプロピルアンモニウム、ジメチルプロピルアンモニウム、エチルメチルジプロピルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、ブチルトリメチルアンモニウム、ジメチルジブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等；

【0011】(I-2)炭素数6～30又はそれ以上の芳香族系第4級アンモニウム；トリメチルフェニルアンモニウム、ジメチルエチルフェニルアンモニウム、トリエチルフェニルアンモニウム等；

【0012】(I-3)炭素数3～30又はそれ以上の脂環式第4級アンモニウム；N,N-ジメチルピロジニウム、N-エチル-N-メチルピロリジニウム、N,N-ジエチルピロジニウム、N,N-ジメチルモルホリニウム、N-エチル-N-メチルモルホリニウム、N,N-ジエチルモルホリニウム、N,N-ジメチルピペリジニウム、N,N-ジエチルピペリジニウム等；

【0013】(I-4)炭素数3～30又はそれ以上のイミダゾリニウム；1,2,3-トリメチルイミダゾリニウム

ム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2, 4-ジエチルイミダゾリニウム、1, 2-ジメチル-3, 4-ジエチルイミダゾリニウム、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリニウム、1-メチル-3-エチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラエチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリエチルイミダゾリニウム、4-シアノ-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、2-シアノメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、4-アセチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、3-アセチルメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、4-メチルカルボキシメチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、3-メトキシ-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、4-ホルミル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、4-ホルミル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、3-ヒドロキシエチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、3-ヒドロキシエチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム等；

【0014】(I-5)炭素数3~30又はそれ以上のイミダゾリニウム；1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリニウム、1-メチル-3-エチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリニウム、1-メチル-3-エチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリエチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラエチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-フェニルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-ベンジルイミダゾリニウム、1-ベンジル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、4-シアノ-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、3-シアノメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、4-アセチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、3-アセチルメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、4-カルボキシメチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、3-メチルカルボキシメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、4-メトキシ-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、4-ホルミル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、3-ホルミルメチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、3-ヒドロキシエチル-1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、2-ヒドロキシエチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、N, N'-ジメチルベンゾイミダゾリニウム、N, N'-ジエチルベンゾイミダゾリニウム、N-メチル-N'-エチルベンゾイミダゾリニウム等；

【0015】(I-6)炭素数4~30又はそれ以上のテトラヒドロピリミジニウム；1, 3-ジメチルテトラヒドロピリジニウム、1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロ

ピリジニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルテトラヒドロピリジニウム、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウム、5-メチル-1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネニウム、4-シアノ-1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、3-シアノメチル-1, 2-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、4-アセチル-1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、3-アセチルメチル-1, 2-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、4-メチルカルボキシメチル-1, 2, 3-トリメチル-テトラヒドロピリミジニウム、4-メトキシ-1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、3-メトキシメチル-1, 2-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、4-ヒドロキシメチル-1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム等；

【0016】(I-7)炭素数4~30又はそれ以上のジヒドロピリミジニウム；1, 3-ジメチル-2, 4-もしくは-2, 6-ジヒドロピリミジニウム[これらを1, 3-ジメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウムと表記し、以下同様の表現を用いる。]、1, 2, 3-トリメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 5-テトラメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7, 9(10)-ウンデカンジエニウム、5-メチル-1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5, 7(8)-ノナジエニウム、2-シアノメチル-1, 3-ジメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム、3-アセチルメチル-1, 2-ジメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム、4-メチルカルボキシメチル-1, 2, 3-トリメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム、4-メトキシ-1, 2, 3-トリメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム、4-ホルミル-1, 2, 3-トリメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム、3-ヒドロキシエチル-1, 2-ジメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ヒドロキシエチル-1, 3-ジメチル-2, 4, (6)-ジヒドロピリミジニウム等；

【0017】(I-8)炭素数3~30又はそれ以上のイミダゾリニウム骨格を有するグアニジニウム；2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリエチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム

ム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジエチルイミダゾリニウム、1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2a] イミダゾリニウム、1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2a] イミダゾリニウム、1, 5-ジヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド

[1, 2a] イミダゾリニウム、2-ジメチル-3-シアノメチル-1-メチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-3-メチルカルボキシメチル-1-メチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-3-メトキシメチル-1-メチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-4-ホルミル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-3-ヒドロキシエチル-1-メチルイミダゾリニウム、2-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム等；

【0018】(I-9)炭素数3~30又はそれ以上のイミダゾリウム骨格を有するグアニジウム；2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリエチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジエチルイミダゾリウム、1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2a] イミダゾリウム、1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2a] イミダゾリウム、1, 5-ジヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2a] イミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-3-シアノメチル-1-メチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-アセチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-4-メチルカルボキシメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-4-メトキシ-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-3-メトキシメチル-1-メチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-3-ホルミルメチル-1-メチルイミダゾリウム、2-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム等；

【0019】(I-10)炭素数4~30又はそれ以上のテトラヒドロピリミジニウム骨格を有するグアニジウム；2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-4-エチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチル

ルアミノ-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジエチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2a] ピリミジニウム、1, 3, 4, 6, 7, 8-ヘキサヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2a] ピリミジニウム、2, 3, 4, 6-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2a] ピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-シアノメチル-1-メチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-アセチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-メチルカルボキシメチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-メチルカルボキシメチル-1-メチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-メトキシメチル-1-メチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ホルミル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-ヒドロキシエチル-1-メチルテトラヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム等；

【0020】(I-11)炭素数4~30又はそれ以上のジヒドロピリミジニウム骨格を有するグアニジウム；2-ジメチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-2, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリメチル-2, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチル-2, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1-メチル-3, 4-ジエチル-2, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3, 4-トリエチル-2, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-2, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジエチルアミノ-1, 3-ジメチル-2, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-1-エチル-3-メチル-2, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、1, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2a] ピリミジニウム、1, 6-ジヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-イミド [1, 2a] ピリミジニウム、1, 6-ジヒドロ-1, 2-ジメチル-2H-ピリミド [1, 2a] ピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-シアノ-1, 3-ジメチル-2, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-アセチル-1, 3-ジメチル-2, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-アセチルメチル-1-メチル-2, 4(6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-メチルカルボキシメチル-1-メチル-2, 4(6)-ジヒドロピリミ

ジニウム、2-ジメチルアミノ-4-メトキシ-1, 3-ジメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ホルミル-1, 3-ジメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-3-ホルミルメチル-1-メチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム、2-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジメチル-2, 4 (6)-ジヒドロピリミジニウム等；

【0021】3級ホスホニウムカチオン(II)としては、下記(II-1)～(II-3)が挙げられる。

(II-1)炭素数1～30又はそれ以上のアルキル及び／又はアルケニル基を有する脂肪族系3級ホスホニウム；トリメチルスルホニウム、トリエチルスルホニウム、エチルジメチルスルホニウム、ジエチルメチルスルホニウム等；

(II-2)炭素数6～30又はそれ以上の芳香族系3級ホスホニウム；フェニルジメチルスルホニウム、フェニルエチルメチルスルホニウム、フェニルメチルベンジルスルホニウム等；

(II-3)炭素数3～30又はそれ以上の脂環式3級ホスホニウム；メチルチオラニウム、フェニルチオラニウム、メチルチアニウム等；

【0022】第4級ホスホニウムカチオン(III)としては、下記(III-1)～(III-3)が挙げられる。

(III-1)炭素数1～30又はそれ以上のアルキル及び／又はアルケニル基を有する脂肪族系第4級ホスホニウム；テトラメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラプロピルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、メチルトリエチルホスホニウム、メチルトリプロピルホスホニウム、メチルトリブチルホスホニウム、ジメチルジエチルホスホニウム、ジメチルジプロピルホスホニウム、ジメチルジブチルホスホニウム、トリメチルエチルホスホニウム、トリメチルプロピルホスホニウム、トリメチルブチルホスホニウム等；

(III-2)炭素数6～30又はそれ以上の芳香族系4級ホスホニウム；トリフェニルメチルホスホニウム、ジフェニルジメチルホスホニウム、トリフェニルベンジルホスホニウム等；

(III-3)炭素数3～30又はそれ以上の脂環式4級ホスホニウム；1, 1-ジメチルホスホラニウム、1-メチル-1-エチルホスホラニウム、1, 1-ジエチルホスホラニウム、1, 1-ジメチルホスホリナニウム、1-メチル-1-エチルホスホリナニウム、1, 1-ジエチルホスホリナニウム、1, 1-ペンタエチレンホスホリナニウム等；

【0023】第4級オキシニウムカチオン(IV)としては、下記(IV-1)～(IV-3)が挙げられる。

(IV-1)炭素数1～30又はそれ以上のアルキル及び／又はアルケニル基を有する脂肪族系3級オキシニウム；トリメチルオキシニウム、トリエチルオキシニウム、エチル

ルジメチルオキシニウム、ジエチルメチルオキシニウム等；

(IV-2)炭素数6～30又はそれ以上の芳香族系3級オキシニウム；フェニルジメチルオキシニウム、フェニルエチルメチルオキシニウム、フェニルメチルベンジルオキシニウム等；

(IV-3)炭素数3～30又はそれ以上の脂環式3級オキシニウム；メチルオキシラニウム、フェニルオキシラニウム、メチルオキサニウム等；

【0024】これらの中で、好ましいオニウムカチオンは(I)であり、更に好ましいものは(I-1)、(I-4)及び(I-5)であり、特に好ましいのは(I-4)及び(I-5)である。これらオニウムカチオンは、1種又は2種以上を併用しても良い。

【0025】本発明において、オニウムカチオンを高分子に導入する方法は、例えば高分子のカルボキシル基及び／又はスルホン酸基のプロトンを前記オニウムカチオンにより置換する方法が挙げられる。オニウムカチオンにより、プロトンを置換する方法としては、所定量オニウムカチオンに置換できる方法であればいずれの方法でも良いが、例えば、上記オニウムカチオンの水酸化物塩（例えば、テトラエチルアンモニウムハイドロキサイド等）やモノメチル炭酸化物塩（例えば、1, 2, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウムモノメチル炭酸塩等）をカルボキシル基及び／又はスルホン酸基を含有する高分子に添加し、必要により脱水や脱炭酸、脱メタノールを行うことに容易に置換可能である。また、モノマーの段階で同様に置換しても良い。オニウムカチオンによる置換の段階に関しては、例えば、前記カルボキシル基及び／又はスルホン酸基を含有するモノマーをオニウムカチオンで置換した後重合する方法や、カルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する高分子を作成した後酸のプロトンをオニウムカチオンで置換する方法等を挙げることができるが、最終的な高分子のカルボン酸及び／又はスルホン酸のプロトンを置換されるのであればいずれの段階でおこなってもよい。

【0026】カルボキシル基及び／又はスルホン酸基のプロトンを前記オニウムカチオンにより置換する度合い（置換度）は、最終品の用途（例えば、非水系吸収シートや非水系吸水剤、電解液のゲル化剤等の用途）によって種々異なるが、通常置換度は30～100モル%、好ましくは50～100モル%、更に好ましくは70～100モル%である。また、用途がリチウム塩を含有するリチウム電池のゲル化剤の場合は、活性プロトンを低減する観点から置換度は、90～100モル%と高い方が特に好ましい。オニウムカチオンによる置換度が30モル%未満では、高分子(1)のカルボキシル基、スルホン酸基及びオニウムカチオンの解離が低すぎて膨潤力やゲル化力が低かったり、用途によっては活性プロトンが多すぎて電気特性を低下させたりする場合がある。

【0027】本発明において、カルボキシル基及び／又はスルホン酸基を有する構成単位を所定量含有し、且つ該カルボキシル基及び／又は該スルホン酸基が所定量オニウムカチオンで置換された前記高分子(1)は、最終的には何れかの段階で架橋して架橋体とする。架橋の方法としては、公知の方法で良く、例えば、下記①～⑤の方法を挙げることができる。

①共重合性架橋剤による架橋；前記カルボキシル基及び／又はスルホン酸基含有モノマー(a')、該モノマーのオニウムカチオン置換体、必要により共重合する他のモノマー(b)と共重合可能な又は分子内に2重結合を2ヶ以上有する共重合性架橋剤〔ジビニルベンゼン等の多価ビニル型架橋剤、N, N'-メチレンビスアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド型架橋剤、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル等の多価アリルエーテル型架橋剤、トリメチロールプロパントリアクリレート等の多価(メタ)アクリル酸エステル型架橋剤等〕を共重合して架橋する方法。

【0028】②反応性架橋剤による架橋；カルボキシル基及び／又はスルホン酸基又はそのオニウムカチオン置換体を有するモノマー、必要により共重合するモノマーの官能基等と反応しうる官能基を分子内に2つ以上有する反応性架橋剤〔4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の多価イソシアネート型架橋剤、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル等の多価エポキシ型架橋剤、グリセリン等の多価アルコール型架橋剤、ヘキサメチレンテトラミンやポリエチレンジアミン等の多価アミン、イミン型架橋剤、エピクロロヒドリン等のハロエポキシ型架橋剤、硫酸アルミニウム等の多価金属塩型架橋剤等〕を用いて架橋する方法。

③重合反応性架橋剤による架橋；前記カルボキシル基及び／又はスルホン酸基含有モノマー(a')、該モノマーのオニウムカチオン置換体、必要により共重合する他のモノマー(b)と共重合可能な又は分子内に2重結合を有し、且つカルボキシル基及び／又はスルホン酸基又はそのオニウムカチオン置換体を有するモノマー、必要により共重合するモノマーの官能基等と反応しうる官能基を分子内に有する重合反応性架橋剤〔グリシジルメタクリレート等のグリシジル(メタ)アクリレート型架橋剤、アリルグリシジルエーテル等のアリルエポキシ型架橋剤等〕を用いて架橋する方法。

【0029】④照射による架橋；前記高分子(1)に紫外線や、電子線、 γ 線、マイクロウエーブ等の放射線を照射して高分子(1)を架橋する方法や前記モノマーに紫外線や、電子線、 γ 線、マイクロウエーブ等の放射線を照射し重合と架橋を同時に行う方法等。

⑤加熱による架橋；前記高分子(1)を100℃以上に加熱して、高分子(1)の分子間で熱架橋〔加熱によるラジカルの発生による炭素間の架橋や官能基間での架橋〕する方法等。これらの架橋方法の中で好ましいもの

は、最終品の用途、形態によって異なるが、総合的に考えると①、②及び④である。

【0030】前記共重合性架橋剤の中で好ましいものは、多価(メタ)アクリルアミド型架橋剤、アリルエーテル型架橋剤、多価(メタ)アクリル酸エステル型架橋剤であり、更に好ましいものは、アリルエーテル型架橋剤である。前記反応性架橋剤の中で好ましいものは、多価イソシアネート型架橋剤及び多価エポキシ型架橋剤であり、より好ましいものは分子内に3ヶ以上の官能基を有する多価イソシアネート型架橋剤又は多価エポキシ型架橋剤である。架橋度に関しては、使用する目的によって適宜選択できるが、共重合性架橋剤を使用する場合は、全モノマー重量に対して、0.001～10重量%が好ましく、0.01～5重量%がより好ましい。反応性架橋剤を使用する場合の添加量は、本発明の架橋体を利用して作成するものの種類によって好ましい添加量が異なり、後述する非水系吸収シートや非水系吸収剤を作成する場合は、全ポリマー重量に対して0.001～10重量%が好ましく、後述する有機溶媒を含有した一体化したゲルを作成する場合は、0.01～50重量%が好ましい。

【0031】本発明において、前記カルボキシル基及び／又はスルホン酸基含有モノマー、該モノマーのオニウムカチオン置換体及び必要により共重合する他のモノマー(b)の重合方法も公知の方法で良く、例えば、前記の各モノマー及び生成するポリマーが溶解する溶媒中での溶液重合法、溶媒を使用せずに重合する塊状重合法、乳化重合法等を例示することができる。この中で好ましいものは、溶液重合法である。溶液重合による有機溶媒は、使用するモノマーやポリマーの溶解性により適宜選択できるが、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート等のカーボネート類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類、 ϵ -カプロラクタム等のラクトン類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のカルボン酸エステル類、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及び水等を挙げることができる。これら、溶媒は1種又は2種以上を混合して使用しても良い。溶液重合における重合温度も特に限定はなく目的の用途によって種々異なるが、1～80重量%が好ましく、5～60重量%がより好ましい。

【0032】重合開始剤も通常のもので良く、アゾ系開始剤〔アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシアノ吉草酸、アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビス(2-アミジノプロパン)ジハイドロクロライド、アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]等〕、過酸化物系開始剤〔過酸化ベンゾイル、ジ-tert-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、コハク酸パーオキシド、ジ

(2-エトキシエチル) パーオキシジカーボネート、過酸化水素等]、レドックス開始剤[上記過酸化物系開始剤と還元剤(アスコルビン酸や過硫酸塩)の組み合わせ等]を例示することができる。他の重合方法としては、光増感開始剤[ベンゾフェノン等]を添加し紫外線を照射する方法、 γ 線や電子線等の放射線を照射し重合する方法等を例示することができる。重合開始剤を使用する場合の開始剤の添加量は、特に限定はないが、使用するモノマーの総重量に対して、0.0001~5%が好ましく、0.001~2%が更に好ましい。重合温度も目的とする分子量や開始剤の分解温度、使用する溶媒の沸点等により種々異なるが、-20~200℃が好ましく、0~100℃が更に好ましい。

【0033】本発明の非水系吸収体(B)は上記の様に得られる架橋体(A)からなることを特徴とし、その目的によって種々の形態に加工でき特に限定はないが、好ましい形態としては粒子状、シート状の形態を挙げることができる。以下、好ましい形態の作成方法について説明するが、形態によりその作成方法等や好ましい方法等が若干異なるので、それぞれについて説明する。本発明の架橋体(A)からなる非水系吸収体(B)を粒子状とする場合、その粒子径は、平均粒径で1~5,000 μ mが好ましく、より好ましくは50~2,000 μ mである。粒子状の形態を得る方法としては、最終的に粒子状になれば特に限定はないが、例えば、下記(i)~(iv)等の方法が挙げられる。この本発明の(B)の保液量は、対象とする有機溶媒の種類や前記ポリマー組成、又ゲル強度等により種々変化するが、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、メタノール、及びエタノールから選ばれる有機溶媒に対する保液量を10~1,000g/gに設計するのが好ましく、より好ましくは30~900g/gであり、特に好ましくは50~500g/gである。保液量が、10g/g以上では、従来の非水系吸収体に比べ保液量が大幅に大きく、1,000g/g以下であると有機溶媒を保液した非水系吸収体のゲル強度が弱すぎるという問題もない。

【0034】(i)；必要により溶媒を用いて、前記共重合性架橋剤を共重合して高分子(1)の架橋体(A)からなる非水系吸収体(B)を作成し、必要により乾燥等の方法で溶媒を留去し、公知の粉碎方法を用いて粉碎して粒子状とする方法。

(ii)；必要により溶媒を用いて、重合して高分子(1)を作成した後、前記反応性架橋剤又は照射等の手段により、高分子(1)を架橋した後、必要により乾燥等の方法で溶媒を留去し、公知の粉碎方法を用いて粉碎して粒子状とする方法。

(iii)；前記カルボキシル基及び/又はスルホン酸基含有モノマー(a')及び必要により他モノマー(b)を前記共重合性架橋剤の存在下、必要により溶媒を用いて共重合して架橋した高分子化した後、前記オニウムカチオ

ン化合物を添加し、酸基のプロトン在所定量オニウムカチオンに置換した後、必要により乾燥等の方法で溶媒を留去し、公知の粉碎方法を用いて粉碎して粒子状とする方法。

【0035】(iv)；前記カルボキシル基及び/又はスルホン酸基含有モノマー(a')及び必要により他モノマー

(b)を前記共重合性架橋剤の存在下必要により溶媒を用いて共重合して未架橋の高分子化した後、前記オニウムカチオン化合物及び反応性架橋剤や照射を行うことにより、酸基のプロトンを置換すると同時に高分子を架橋し、必要により乾燥等の方法で溶媒を留去し、公知の粉碎方法を用いて粉碎して粒子状とする方法。

上記の架橋体(A)からなる非水系吸収体(B)の形状を粒子状にする過程で、必要により行う乾燥は、公知の乾燥方法で良く、例えば通気乾燥(循環乾燥機等)、透気乾燥(バンド型乾燥機等)、減圧乾燥(減圧乾燥機等)、接触乾燥(ドラムドライヤー等)等を挙げることができる。乾燥する場合の乾燥温度に関しては、ポリマー等の劣化や過度の架橋が起こらなければ特に限定はないが、好ましくは0~200℃、更に好ましくは、50~150℃である。形状を粒子状とする場合の、粉碎方法も公知の方法で良く、例えば、衝撃粉碎(ピンミル、カッターミル、ボールミル型粉碎機やACMパルペライザー等の高速回転型粉碎機等)、空気粉碎(ジェット粉碎機等)、凍結粉碎等の方法を挙げることができる。

【0036】この様に粒子状化した架橋体(A)からなる非水系吸収体(B)は、有機溶媒を吸収する能力があり、非水系吸収剤(E)として利用できる。非水系吸収剤(E)として使用する場合はプロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、メタノール、及びエタノールから選ばれる有機溶媒に対する保液量を10~1,000g/gに設計するのが好ましく、より好ましくは30~900g/gであり、特に好ましくは50~500g/gである。保液量が、10g/g以上では、従来の非イオン系吸収剤に比べ保液量が大幅に大きく、1,000g/g以下であると有機溶媒を保液した吸収剤のゲル強度が弱すぎるという問題もない。

【0037】次に本発明の(B)の形状をシート状とする場合に関して説明する。シート状にする方法としては、例えば、下記(v)~(vii)の方法を挙げることができる。

(v)；前記粒子状の非水系吸収体(B)を不織布や紙等の間に挟み込んでサンドイッチシートとする方法。

(vi)；前記高分子(1)の未架橋体を不織布、織布、紙、フィルムからなる群から選ばれる1つ又は2つ以上の基材に含浸及び/又は塗工した後、前記架橋剤による架橋、紫外線や、電子線、 γ 線等の放射線照射による架橋、加熱による架橋の群から選ばれる1つ又は2以上の架橋手段を用いて高分子(1)を架橋するとともに、必要により溶媒を留去しシート化する方法。

(vii); 30~100モル%のプロトンを前記オニウムカチオンで置換したカルボキシル基及び／又はスルホン酸基含有モノマー20~100重量%、他の共重合可能なモノマーを0~80重量%、前記架橋剤からなる混合溶液を、不織布、織布、紙、フィルムからなる群から選ばれる1つ又は2つ以上の基材に、含浸及び／又は塗工した後、該基材を重合開始剤及び／又は紫外線や、電子線、 γ 線等の放射線照射による架橋、加熱による架橋の群から選ばれる1つ又は2以上の架橋手段を用いて重合し、必要により溶媒を留去することによりシート化する方法。

【0038】これらの方法の中で、作成したシートの厚みの調整の容易さや作成したシートの吸収速度等の観点から、(vi)又は(vii)が好ましい。形状をシート状とした場合のシートの厚みは、1~5, 000 μm が好ましく、5~2, 000がより好ましく、10~1, 000 μm が特に好ましい。シートの厚みが、1 μm 以上であると前記(B)の目付量も十分となり、5, 000 μm 以下であるとシートの厚みも十分である。シート長さや巾に関しては、使用する目的や用途により適宜選択でき、特に限定はないが、好ましい長さは0.01~10, 000m、好ましい巾は0.1~300cmである。前記シート(C)における本発明の(B)の目付量に関しては、特に限定はないが、対象とする有機溶剤の吸収・保液能力、また厚みが厚くなりすぎないこと等を加味すると、目付量は、10~3, 000 g/m^2 が好ましく、20~1, 000 g/m^2 が更に好ましい。

【0039】本発明において、形態をシート状とするために必要により使用する、不織布、織布、紙、フィルム等の基材は公知のもので良く、例えば、目付量が10~500 g 程度の合成繊維及び／又は天然繊維からなる不織布又は織布、紙(上質紙、薄葉紙、和紙等)、合成樹脂からなるフィルム及びこれらの2つ以上の基材及びこれらの複合体を例示することができる。これらの基材の中で、好ましいものは、不織布及び不織布とフィルムとの複合体であり、特に好ましいものは、片面が不織布で片面が透液性のないフィルムからなる複合体である。本発明において、これら基材の厚みは、好ましくは1~5, 000 μm 、より好ましくは10~2, 000 μm である。厚みが、1 μm 以上であると、所定量の前記高分子(1)の含浸や塗工がやりやすくなり、一方厚みが5, 000 μm 以下であるとシートが厚すぎず使いやすい。基材への、本発明の高分子(1)の塗工方法や含浸方法は、公知の方法で良く例えば、通常のコーティングやパディング等の方法を適用すれば良く、コーティングやパディング処理を行った後、重合や希釈、粘度調整等の為に使用した溶媒を、必要により乾燥等の方法で留去しても良い。

【0040】この様にして、作成した本発明の非水系吸収体(B)を含有するシートは、有機溶媒を効率よく吸

収するので、非水系吸収シート(D)として用いられ、主に有機溶媒やリチウム1次電池、2次電池、コンデンサー用の有機溶媒系電解液の非水系吸収シートや漏れ防止シート等の目的で使用される。この非水系吸収シート(D)は、吸収量も使用目的により種々異なるが、リチウム電池の代表的な溶媒であるプロピレンカーボネートに対する保液量(遠心脱水後の吸収量)が0.1~100 g/cm^2 のシートが好ましく、1~100 g/cm^2 のものが更に好ましい。保液量が0.1 g/cm^2 以上であると電解液等を十分に保液でき、100 g 以下であると有機溶媒を吸収したシートが厚くなりすぎない。

【0041】本発明におけるもう一つの発明は、非水系吸収体(B)及び有機溶媒(2)からなる非水系ゲル(C)である。この非水系ゲル(C)における前記非水系吸収体(B)／非水系有機溶剤の比率は、好ましくは0.1~99/1~99.9重量%であり、より好ましくは0.5~50/50~99.5重量%、特に好ましくは1~30/70~99重量%であり、最も好ましくは1~20/80~99重量%である。該(B)の比率が、0.1重量%以上であると生成した非水系ゲルのゲル強度が十分で全体をゲル化でき、一方含有量が、99.9重量%以下であると該(B)の含有量が十分であり電解液のゲル化等に使用した場合、ゲルの導電性が低下したり、必要とする電解液や後述する電解質の添加量が低すぎて容量不足になることがない。

【0042】本発明の非水系ゲル(C)に使用する有機溶媒(2)としては、前記の有機溶媒と同じものが挙げられ、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系有機溶媒、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール系有機溶媒、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系有機溶媒、アセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶媒、ジエチルエーテル、ジトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系有機溶媒類、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素系有機溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系有機溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル等のカルボン酸エステル系有機溶媒、 γ -ブチロラクトン等のラクトン系有機溶媒、 ϵ -カプロラクタム等のラクタム系有機溶媒等を挙げることができる。これらの中で好ましい有機溶媒は、リチウム電池等の溶媒であるプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメトキシエタン；コンデンサー等の溶媒である γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクタム；固形燃料や着火剤の溶媒であるメタノール、エタノール、プロパノール；その他にトルエン、キシレン、プロピレングリコール等の1種又は2種以上の混合物を挙げることができる。

【0043】本発明において、更にこれらの非水系有機

溶媒は、必要によりリチウム電池等に使用される電解質であるLi等の塩を前記有機溶媒中に含有した溶媒であっても良い。前記有機溶媒中に含有する好ましいLi塩の種類としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPH_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の中の1種又は2種以上、更に好ましい塩としては、 LiBF_4 及び／又は LiPH_6 である。必要により添加するLi塩の含有量は、その目的や必要性、Li溶解性等により種々選択できるが、前記有機溶媒の重量中に、0.5～50重量%含有したものが好ましく、更に好ましくは、1～20重量%含有した溶媒である。尚、本発明において、前記リチウム塩を含有する有機溶媒を使用する場合、前記カルボキシル基及び／又はスルホン酸基のプロトンがリチウム塩と反応する可能性があるため、この場合のオニウムカチオンによるプロトンの置換度は、90～100モル%が好ましく、98～100モル%の置換が更に好ましい。

【0044】該非水系ゲル(C)の作成方法としては、例えば下記の(viii)～(xi)が挙げられるが、(x)や(xi)等に挙げた方法で一体化したゲルを作成するのが好ましい。

(viii) 前述した本発明の粒子状の非水系吸収体(B)に所定量の該(2)を添加する方法；

(ix) 該(B)を含有するシートに該(2)を添加する方法；

(x)；前記高分子(1)を該(2)に溶解し、該(1)を前記架橋剤による架橋、紫外線や、電子線、 γ 線等の放射線照射による架橋、加熱による架橋の何れかの架橋手段で架橋することにより一体化したゲルとする方法；

(xi)；該(2)中で、前記オニウムカチオンで30～100モル%のプロトンを置換したカルボキシル基及び／又はスルホン酸基含有モノマー20～100重量%、及び必要により他の共重合可能なモノマーを0～80重量%とを、前記共重合性架橋剤の存在下重合することにより一体化したゲルとする方法。

【0045】非水系吸収体(B)及び前記有機溶媒からなるゲルの形態は、その目的や用途に応じて適宜選択することができ、形状としては、例えば、シート状、ブロック状、球状、円柱状などの形状を例示することができる。これらの中で好ましい形状は、シート状又はブロック状であり、特に携帯電話やコンピューターのゲル電池として使用する場合はシート状が好ましい。シート状ゲルとする場合のゲルの厚みは、1～10,000 μm が好ましく、10～1,000 μm が更に好ましい。シート状ゲルの巾や長さに関しては、その使用目的や場所、用途等に合わせて適宜選択すればよい。これらの形状のゲルの作成方法も、特に限定はなく例えば作成したい形状に合わせた容器中やセルの中でゲル化させる方法や離型紙、フィルム、不織布等の上に、前記高分子(1)やモノマー等と該(2)の混合物を積層又はコーティング

等の方法によりシート状のゲルを作成する方法等を例示できる。

【0046】本発明の非水系吸収体(B)若しくは非水系吸収剤(E)及び／又は非水系ゲル(C)は、少量で多量のリチウム電池用の有機溶媒をゲル化できるため、そのため電解液の比率アップが可能となり、その結果としてイオン伝導度のアップが可能となるため、リチウム電池用のゲル化剤として好適に使用することができる。該(B)、前記(C)、(D)及び(E)をリチウム電池用のゲル化剤として使用する場合、電極との接触性(界面インターフェイス)の観点から、シート状の架橋体に前記のリチウム電解質を含有した有機溶媒を吸収させたものや、前述した非水系吸収体(B)と前述のリチウム電解質を含有した有機溶媒からなる一体化した非水系ゲル(C)をゲル電解質として使用すればよい。以上のことから、有機溶媒系の非水系吸収剤(E)、非水系ゲル(C)や非水系吸収シート(D)のみならず、電子電気機器や自動車用の有機溶媒系電池やコンデンサー、キャパシタ等の漏れ防止シート及び止液剤、有機溶媒系の電池やコンデンサーのゲル電解質電池、アルコール系の固体燃料、着火剤等の幅広い用途に有用である。

【0047】

【実施例】以下、実施例及び比較例により、本発明を更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に定めない限り、%は重量%を示す。

【0048】実施例1

アクリル酸360g(5モル)とペンタエリスリトリルトリアルエーテル1.08g及び水1140gを2リットルの断熱重合槽に入れた。モノマー溶液の温度を0℃まで冷却して、溶液に窒素を通じて溶存酸素を低下させた後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライド0.36gと35%過酸化水素水3.1gとL-アスコルビン酸0.38gを添加し、重合を開始させた。重合後、生成した含水ゲルをミートチョッパーを用いて、ゲルを細分化した後、このゲルに、1,2,3,4-トリメチルイミダゾリニウムカチオンのメチル炭酸塩(分子量:203)の60%メタノール溶液(三洋化成工業社製)1353g(4モル)を添加したところ、脱炭酸と脱メタノールが起こったのが観察された。前記イミダゾリニウムカチオンを添加したゲルを、バンド型乾燥機(透気乾燥機、井上金属社製)を用いて、100℃の熱風をゲルに透気して、溶媒として使用した水及び副成したメタノールを留去し、乾燥した。乾燥物をカッターミルを用いて粉碎し、平均粒径400 μm の粒子状の本発明の架橋体(A1)からなる非水系吸収体(B1)を得た。

【0049】実施例2

実施例1で用いた、1,2,3,4-トリメチルイミダゾリニウムカチオンのメチル炭酸塩の代わりに、トリエチルアンモニウムハイドロキサイド(分子量:14

7)の20%水溶液(三洋化成工業社製)3307g(4.5モル)を添加した以外は、実施例1と同様な操作を行い、本発明の粒子状の架橋体(A2)からなる非水系吸収体(B2)を得た。

【0050】実施例3

p-スチレンスルホン酸184g(1モル)とスチレン104g(1モル)及びジビニルベンゼン1.8gを酢酸エチル500gに溶解させた。このモノマー溶液に、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオンのモノメチル炭酸塩(分子量:187)の45%エタノール溶液(三洋化成工業社製)を332g(0.8モル)添加し、スルホン酸のプロトンの一部をイミダゾリウムカチオンで置換した。このモノマー溶液に窒素を通じて溶存酸素を低減した後、ウォーターバスを用いて、モノマー溶液を60℃に加熱し、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル0.6gを12gのエタノールで希釈した重合開始剤溶液を滴下し重合した。生成したトルエンを含有したゲルを細分化し、減圧乾燥機を用いて、100ヘクトパスカルの減圧下で50℃で乾燥した溶媒を留去した。乾燥物をカッターミルを用いて粉碎し、平均粒径400μmの粒子状の本発明の架橋体(A3)からなる非水系吸収体(B3)を得た。

【0051】比較例1

特開昭58-154709号公報の実施例3記載の方法、すなわち、4級アミノ基を有するモノマーであるメタアクリロキシオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの80%水溶液100gとN-Nメチレンビスアクリルアミド0.06gを混合し、更に開始剤として2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライド0.8gを添加し混合した。この溶液を、85℃の恒温水槽で加熱された箱型容器の中に入れ重合した。重合物を取り出し、カッターミルを用いて粉碎し、平均粒径400μmの粒子状の比較のカチオン性の架橋体(A'-1)からなる非水系吸収体(B'-1)を得た。

【0052】比較例2

特開昭60-179410号公報の実施例1記載の方法、すなわち、攪拌機、冷却器、滴下ロートを備えた500mlの丸底フラスコにシクロヘキサン230ml、エチルセルローズ1.0gを仕込み75℃まで昇温した。別に三角フラスコ中でアクリル酸12gと3級アミノ基含有モノマーであるジメチルアミノエチルメタアクリレート26.2g及び蒸留水70gを混合し、更に35%塩酸5gとN,N-メチレンビスアクリルアミド0.5gを加え均一に溶解した。このモノマー溶液に開始剤として過硫酸アンモニウム0.02gを添加し、この溶液を1.5時間かけて前記丸底フラスコに滴下し重合した。重合後、シクロヘキサンをデカンテーションで除去し、生成したビーズ状の粒子を減圧乾燥機を用いて90℃で乾燥し、平均粒径約200ミクロンの比較の架

橋体(A'-2)からなる非水系吸収体(B'-2)を得た。

【0053】比較例3

特開平3-221582号公報の実施例1記載の方法、すなわち、温度計、ガス導入管及び冷却器を備えた500mlの丸底フラスコに、完全ケン価ポバール2g及び部分ケン価ポバール(ケン価度約80%)0.8gを水300gを入れ、窒素を通じて溶存酸素を置換した後、40℃に加熱した。その後、モノマーであるドデシルアクリレート99.823gと架橋剤であるエチレングリコールジアクリレート0.177g及び重合開始剤である、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル0.5gからなる溶液をフラスコ内に一度に加え、400rpmの攪拌速度で激しく攪拌した。次いで、フラスコ内部の温度を70℃に昇温し、その温度で2時間重合し、その後フラスコ内部の温度を80℃に昇温して2時間維持し、重合を完結した。重合後、ビーズ状の架橋重合体を口別し、水で粒子を洗浄した後乾燥することにより、平均粒径約300μmの粒子状の比較の架橋体(A'-3)からなる非水系吸収体(B'-3)を得た。

【0054】比較例4

特開平11-35632号公報の実施例1記載の方法、すなわち、温度計及びガス導入管を備えたガラス製注型重合容器(厚み1cm)に、メトキシエチルアクリレート99.827gと架橋剤であるヘキサジオールジアクリレート0.173g及び開始剤として、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.1gからなる混合溶液を注入し、窒素気流下50℃で4時間加熱して重合を行った。その後、80℃に昇温し、2時間維持して重合を完結させた。重合物を0℃まで冷却後、重合物をカッターミルで粉碎し、平均粒径約500μmの比較の架橋体(A'-4)からなる非水系吸収体(B'-4)を得た。

【0055】比較例5

特開平4-230250号公報の実施例8記載の方法、すなわち、30℃に保った浴中に、窒素導入管と温度計、排気口を備えた3口の200mlのセパラブルフラスコ中に、N-ビニルアセトアミド40g及び架橋剤であるN,N'-1,4-ブチレンビスアセトアミド2.0mgを水150gに溶解し、1リットル/分で系内に窒素を導入して、溶存酸素を脱気した。その後、脱気水10mlに溶解した2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライド120mgを加え、12時間整地し重合した。得られた含水ゲルを、カッターを備えたミキサーで裁断し、アセトンで洗浄した後、80℃で12時間真空乾燥した。乾燥した粒子を、更にカッターミルで粉碎し、平均粒径400μmの比較の架橋体(A'-5)からなる非水系吸収体(B'-5)を得た。

【0056】比較例6

実施例1で得られた重合ゲルに、1,2,3,4-トリ

メチルイミダゾリニウムカチオンのメチル炭酸塩の60%メタノール溶液(三洋化成工業社製)に換えて、30%アンモニア水溶液226.7g(4モル)を用いた以外は、実施例1と同様な操作を行い、平均粒径400 μ mの比較の架橋体(A'-6)からなる非水系吸収体(B'-6)を得た。

【0057】本発明の粒子状の架橋体からなる非水系吸収体(B1)～(B3)及び比較の粒子状の架橋体からなる非水系吸収体(B'-1)～(B'-6)の各種有機溶媒に対する吸液量及び保液量を下記の方法で測定した。その結果を、表1に示す。

〔吸液量及び保液量の測定〕吸液量の測定：巾10cm、長さ20cmのナイロン製のメッシュ袋(開口：75 μ m)に粒子状の非水系吸収体1.00gを添加し、その袋ごとプロピレンカーボネートの中に3時間浸漬した後、30分間過剰のプロピレンカーボネートを水切り

した。空の袋を用いて同様な操作を行い、下式により吸液量(g/g)を測定した。

吸液量(g/g)＝膨潤後の試料袋の重量－浸漬後の空の袋の重量

保液量の測定：吸液量を測定したナイロン製のメッシュ袋を遠心脱水装置(コクサン社製、遠心直径15cm)に入れ、1,500rpmの回転速度で5分間遠心脱水した。同様な操作を、浸漬後の空の袋についても行い、下式により保液量を測定した。

保液量(g/g)＝脱水後の試料袋の重量－脱水後の空の袋の重量

プロピレンカーボネートの代わりに、 γ -ブチロラクトン、メタノール、トルエンを用いて同様な操作を行い、各溶媒に対するの吸液量、保液量を測定した。

【0058】

【表1】

実施例	非水系 吸収体	アセトン		γ -ブチロラクトン		メタノール		トルエン	
		吸液量(g)	保液量(g)	吸液量(g)	保液量(g)	吸液量(g)	保液量(g)	吸液量(g)	保液量(g)
実施例1	B1	300	260	160	138	140	121	20	17
実施例2	B2	140	80	80	73	85	70	16	12
実施例3	B3	260	222	190	162	110	83	65	50
比較例1	B'-1	10	7	13	8	30	21	1	1
比較例2	B'-2	12	8	10	7	49	29	2	1
比較例3	B'-3	5	3	12	8	18	8	17	14
比較例4	B'-4	12	9	13	8	14	10	1	1
比較例5	B'-5	12	0	10	7	38	26	2	1
比較例6	B'-6	14	10	15	11	27	20	1	1

【0059】実施例4

攪拌機、窒素導入管、冷却器、滴下ロート、温度計を備えた1リットルの丸底フラスコに、アクリル酸72gとモノメトキシポリエチレングリコールアクリレート(ブレナーAME-400、日本油脂社製、PEGの数分子量：約400)28g及びメタノール100gを入れ、フラスコの内容物に窒素を通じて溶存酸素を置換するとともに、水浴槽を用いて、内容物の温度を50℃に昇温した。別途、重合開始剤であるアゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル0.1gをメタノール9.9gに溶解した溶液を、窒素気流下、攪拌しながら、滴下ロートを用いて約2時間かけて滴下して重合させ、滴下終了後2時間50℃で重合を継続し、その後70℃に昇温して2時間重合して重合を完結させた。生成したポリマーの溶液を室温まで冷却した後、実施例1で用いた、1,2,3,4-トリメチルイミダゾリニウムカチオンのメチル炭酸塩(分子量203)の60%メタノール溶液322g(約0.95モル相当)を滴下ロートを用いて、丸底フラスコ内のポリマー溶液に滴下した所、滴下とともに脱炭酸が起こるのが観察された。イミダゾリニウムカチオン溶液を全量滴下した後、約2時間攪拌を継続してイミダゾリニウムカチオンで置換したポリマー溶液(ポリマー濃度：約42%)を得た。このポリマー溶

液100gに γ -ブチロラクトン798gを添加し、減圧下、60℃に加熱して、メタノールを留去し、ポリマー濃度5%の γ -ブチロラクトン溶液を得た。この γ -ブチロラクトン溶液100gに実施例4で使用したポリグリセロールポリグリシジルエーテル)0.5gを添加し、100mlのサンプル瓶に入れ、サンプル瓶を密閉して、70℃の恒温槽中で1時間加熱しゲル化させ、本発明の架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなる非水系ゲル(C1)を得た。

【0060】比較例7

PEO(ポリエチレンオキシド)系の有機溶媒含有ゲルを作成するために、特開平6-68906号公報の実施例記載のモノマーと架橋剤である、ポリエチレングリコール(分子量：400)モノアクリレート3gとポリエチレングリコールジアクリレート2g、及び溶媒として γ -ブチロラクトン95gを混合した。このモノマー濃度5%の γ -ブチロラクトン溶液に、重合開始剤であるアゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.05gを添加し溶解した後、100mlのサンプル瓶に入れ、窒素気流下、60℃で5時間重合し、比較の架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなる非水系ゲル(C'-1)を得た。

【0061】比較例8

アクリロイルトリメチルアンモニウムクロリド5g及び架橋剤としてN, N-メチレンビスアクリルアミド0.1gをγ-ブチロラクトン95gに溶解させた。このモノマー濃度5%のγ-ブチロラクトン溶液に、重合開始剤であるアゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)0.05gを添加し溶解した後、100mlのサンプル瓶に入れ、窒素気流下、60℃で5時間重合し、比較の架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなる非水系ゲル(C'-2)を得た。

【0062】実施例4で作成した本発明の非水系ゲル(C1)及び比較例7、8で作成した比較の非水系ゲル(C'-1)及び(C'-2)に関して、作成直後及び経変後のゲル化状態を下記の方法で測定した。その結果を表2に示す。

【作成直後と経変後のゲル化状態の測定法】作成したゲルを観察し、下記の基準で下記の基準で評価し、作成直後のゲル化状態とした。

◎：全体が完全にゲル化しており、ゲルの強度も強い。

○：全体が完全にゲル化しているが、ゲルの強度が弱い。

△：ゲルが半溶解状態であり、サンプル瓶を倒すとゲルが流動する。

×：全体が液状となっており、ゲル化していない。

作成したゲルの入ったサンプル瓶を完全に密閉し、80℃の恒温槽中で30日間加熱し、加熱後のゲルの状態を経変後のゲル化状態とした。

【0063】実施例5

スチレンスルホン酸18.4g(0.1mol)及び実施例3で用いた1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオンのモノメチル炭酸塩の45%エタノール溶液を41.8g(0.102mol相当)添加し、スルホン酸のプロトンイミダゾリウムカチオンで完全に置換した後、ロータリーエバポレーターを用いて、減圧下加熱して、溶媒のエタノール及び副生したメタノールを留去した。アルゴンガス気流下のグローブボックス内で、イミダゾリウムカチオンで完全にプロトンが置換されたスチレンスルホン酸モノマー10gを、LiPF₆の濃度1mol/L(7.2g/L)溶解したプロピレンカーボネート90gに溶解し、共重合性架橋剤であるトリメチロールプロパントリアリルエーテル0.1gと重合開始剤であるアゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)0.1gを添加し溶解した。このモノマー溶液(モノマー濃度：10%)を100mlのサンプル瓶に入れアルゴンガスをモノマー溶液に注入して溶存酸素を置換し、

サンプル瓶を完全に密閉し、60℃の恒温槽中で5時間加熱し、本発明の架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなる非水系ゲル(C2)を得た。モノマー濃度を5%とし、且つ、LiPF₆の濃度1.5mol/L

(10.8g/L)溶解したプロピレンカーボネートを使用した以外は、上記と同様な操作を行い、本発明の架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなる本発明の非水系ゲル(C3)を得た。

【0064】比較例9

イミダゾリウムカチオンでプロトン置換したスチレンスルホン酸の代わりに、ポリエチレングリコール(分子量：400)モノアクリレートを用いた以外は実施例5と同様な操作を行い、比較の架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなる非水系ゲル(C'-3)及び非水系ゲル(C'-4)を得た。

【0065】比較例10

イミダゾリウムカチオンでプロトン置換したスチレンスルホン酸の代わりに、アクリロニトリルを用いた以外は実施例5と同様な操作を行い、比較の架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなる非水系ゲル(C'-5)及び非水系ゲル(C'-6)を得た。

【0066】比較例11

イミダゾリウムカチオンでプロトン置換したスチレンスルホン酸の代わりに、アクリロイルトリメチルアンモニウムクロリドを用いた以外は実施例5と同様な操作を行い、比較の架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなる非水系ゲル(C'-7)及び非水系ゲル(C'-8)を得た。

【0067】実施例5の方法で得た本発明の架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなる非水系ゲル(C2)～(C3)、比較例9～11の方法で得た比較の架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなる非水系ゲル(C'-3)～(C'-8)に関して、前記の方法で作成直後と経変後のゲル化状態を測定し、また下記の方法でゲルのイオン伝導度を測定した。その結果を表2に示す。

【ゲルのイオン伝導度の測定】作成したゲルを直径1cmの円柱状に切り出し、このゲルを直径1cmの白金電極円盤の間に挟み込み、印加電圧0.5mV、掃引周波数5～13MHzの条件で、25℃におけるイオン伝導度をインピーダンスアナライザーを用いて測定した。

【0068】

【表2】

実施例	非水系 溶媒	有機溶媒	ポリマー 濃度(%)	ゲル化の状態		ゲルの伝導度 (ms/cm)
				作成直後	経日後	
実施例4	C1	アブソルブ	5	◎	◎	—
実施例5	C2	アブソルブ	10	◎	◎	4.2
	C3	アブソルブ	5	◎	◎	7.9
比較例7	C'-1	アブソルブ	5	△	×	—
比較例8	C'-2	アブソルブ	5	○	×	—
比較例9	C'-3	アブソルブ	10	○	△	8.5
	C'-4	アブソルブ	5	×	×	ゲル化せず測定不可
比較例10	C'-5	アブソルブ	10	○	△	3.6
	C'-6	アブソルブ	5	×	×	ゲル化せず測定不可
比較例11	C'-7	アブソルブ	10	○	×	8.2
	C'-8	アブソルブ	5	×	×	ゲル化せず測定不可

【0069】実施例6

攪拌機、窒素導入管、冷却器、滴下ロート、温度計を備えた1リットルの丸底フラスコに、アクリル酸72gとモノメトキシポリエチレングリコールアクリレート（ブレンマーAME-400、日本油脂社製、PEGの数分子量：約400）28g及びメタノール100gを入れ、フラスコの内容物に窒素を通じて溶存酸素を置換するとともに、水浴槽を用いて、内容物の温度を50℃に昇温した。別途、重合開始剤であるアゾビス-2，4-ジメチルバレロニトリル 0.1gをメタノール9.9gに溶解した溶液を、窒素気流下、攪拌しながら、滴下ロートを用いて約2時間かけて滴下して重合させ、滴下終了後2時間50℃で重合を継続し、その後70℃に昇温して2時間重合して重合を完結させた。生成したポリマーの溶液を室温まで冷却した後、実施例1で用いた、1，2，3，4-トリメチルイミダゾリニウムカチオンのメチル炭酸塩（分子量203）の60%メタノール溶液271g（約0.8モル相当）を滴下ロートを用いて、丸底フラスコ内のポリマー溶液に滴下した所、滴下とともに脱炭酸が生じるのが観察された。イミダゾリニウムカチオン溶液を全量滴下した後、約2時間攪拌を継続してイミダゾリニウムカチオンで置換したポリマー溶液（ポリマー濃度：約47%）を得た。このイミダゾリニウムカチオンで置換したポリマー溶液100gに反応性架橋剤であるポリグリセロールポリグリシジルエーテル（デナコール521、ナガセケムケックス社製、エポキシの個数：約5ヶ）0.047gを添加し混合した後、ナイフコーターを用いて、離型紙上に厚み200μmの厚さでコーティングした後、100℃の循環乾燥機を用いて、10分間加熱・乾燥することにより、ポリマーの架橋を行うとともに使用したメタノールを留去した。乾燥後、ポリマーから離型紙を取り除くことにより、厚み約80μmの本発明の架橋体からなる非水系吸収シート（D1）を得た。このシートの目付量を測定したところ、目付量は約100g/m²であった。

【0070】実施例7

厚み47μmのポリエステル/ポリエチレン不織布（ア

ルシーマA0404WTO、株式会社ユニチカ製）を実施例4で得たイミダゾリニウムカチオンのポリマー溶液とポリグリセロールポリグリシジルエーテルとの混合溶液中に浸漬した後、ポリマー溶液の含浸量が約100g/m²となる様、マングルを用いて含浸した不織布を絞り、その後90℃の循環乾燥機中で15分加熱・乾燥し、本発明の架橋体からなる非水系吸収体の目付量約47g/m²の本発明の複合非水系吸収シート（D2）を得た。このシートの厚みを測定したところ、約65μmであった。

【0071】実施例8

実施例7で用いた不織布の片面に、厚み約10μmとなる様にポリエチレンをサンドラミネートした、ラミネートシート（トータルの厚み：約55μm）を作成した。ポリエチレンをラミネートしていない方の不織布の面に、実施例6で得たイミダゾリニウムカチオンのポリマー溶液とポリグリセロールポリグリシジルエーテルとの混合溶液中を、混合溶液の目付量が約100g/m²となる様、ナイフコーターを用いて塗工した。その後90℃の循環乾燥機中で15分加熱・乾燥し、本発明の架橋体からなる非水系吸収体の目付量約47g/m²の複合非水系吸収シート（D3）を得た。このシートの厚みを測定したところ、約75μmであった。

【0072】実施例9

メタクリル酸84g（1モル）に実施例3で用いた1-エチル-3-メチルイミダゾリニウムカチオンのモノメチル炭酸塩の45%エタノール溶液を332g（0.8モル相当）添加し、メタクリル酸のプロトンイミダゾリニウムカチオンで置換した。（モノマー濃度：約41%）このモノマー溶液に、共重合性架橋剤であるトリメチロールプロパントリアクリレート0.1gと重合開始剤であるt-ブチルパーオキシネオデカノエート（パーブチルND、日本油脂社製、10時間半減期温度：46.5℃）0.3gを添加した。このモノマー溶液中に、厚み約400μmのポリエステル不織布（アピールAN060）を浸漬し、モノマー溶液の含浸量が500g/m²とマングルを用いて不織布を絞った。このモノマー溶液

が含浸した不織布を、80℃に加熱した送風を停止した順風乾燥機中に入れた所、直ちに重合が開始した。この温度で30分重合した後、送風を開始し、更に1時間加熱することにより、重合を完結させるとともに溶媒であるエタノールを留去し、本発明の架橋体からなる非水系吸収体を含有する複合非水系吸収シート(D4)を得た。この吸収シートの厚みと本発明の架橋体からなる非水系吸収体の目付量を測定したところ、厚みは約450ミクロン、非水系吸収体の目付量は約200g/m²であった。

【0073】比較例12

実施例7で用いた不織布(アルシーマA0404WT O)をそのまま比較のシート(D'-1)とした。

【0074】比較例13

実施例5で用いた不織布(アピールAN040)をそのまま比較のシート(D'-2)とした。

【0075】実施例6～9に記載した本発明の吸収シート(D1)～(D4)及び比較例12～13に記載した比較のシート(D'-1)(D'-2)に関して、下記の方法で有機溶媒に対する非水系吸収シートの吸液量及び保液量、吸液速度、裏抜け性及び裏抜け率を下記の方法で測定した。

【非水系吸収シートの吸液量及び保液量の測定】非水系吸収シートの吸液量の測定：5×5cmに裁断したシートを、プロピレンカーボネートの中に3時間浸漬した後、シートをクリップで固定し、30分間過剰のプロピレンカーボネートを水切りし、下式により吸液量(g/cm²)を測定した。

シートの吸液量(g/cm²) = 膨潤後のシートの重量 / 25 (cm²)

シートの保液量の測定：吸収量を測定したシートをナイロン製のメッシュ袋の中に入れ、遠心脱水装置(コクサ

ン社製、遠心直径15cmに入れ、1,500rpmの回転速度で5分間遠心脱水し、下式により保液量を測定した。

保液量(g/cm²) = 脱水後の試料袋の重量(g) - 空の袋の重量(g) / 25 (cm²)

プロピレンカーボネートの代わりに、γ-ブチロラクトンを用いて同様な操作を行い、各溶媒に対するの吸液量、保液量を測定した。

【0076】【吸液速度の測定】ガラス版の上に5×5cmに裁断したシートを置き、ガラス版にシートが密着する様にシートの端をセロテープ(登録商標)で固定した。プロピレンカーボネート1.0gをシートの中央部にスポイトを用いて添加し、添加したプロピレンカーボネートが全量シートに吸収されるまでの時間を吸液速度とした。

【裏抜け性及び裏抜け率の測定】直径12.5cmのろ紙(アドバンテック東洋社製、NO.2)を5枚重ねて、その上に5×5cmに裁断したシートを置き、染料で着色したプロピレンカーボネート1.0gをシートの中央部にスポイトを用いて添加し、シートを通過してろ紙に吸収されたプロピレンカーボネートのシート裏面への裏抜け性を以下の指標で評価した。

◎：全く裏抜け無、○：殆ど裏抜け無、△：少量裏抜け有、×：多量に裏抜け有

また、試験前後のろ紙の重量を測定する事により、下式により裏抜け率を求めた。

裏抜け率(%) = {試験後のろ紙の重量(g) - 試験前のろ紙の重量(g)} / 添加したプロピレンカーボネートの重量(g) × 100

【0077】

【表3】

実施例	非水系 吸収シート	プロピレンカーボネート		γ-ブチロラクトン		吸液速 度(秒)	裏抜け性試験	
		吸液量(g)	保液量(g)	吸液量(g)	保液量(g)		裏抜け 性	裏抜け率 (%)
実施例6	D1	30	26	16	14	360	○	0.8
実施例7	D2	20	16	10	8	2	△	6.2
実施例8	D3	18	15	10	8	2	◎	0
実施例9	D4	62	53	40	26	1	○～△	3.2
比較例12	D'-1	0.5	0.03	0.5	0.03	2	×	82.6
比較例13	D'-2	1.6	0.05	1.7	0.05	1	×	52.3

【0078】表1から以下のことが明らかである。

①本発明の架橋体からなる非水系吸収体(B1)～(B3)は、比較の架橋体からなる非水系吸収体(B'-1)～(B'-6)に比べ、プロピレンカーボネートやγ-ブチロラクトン、メタノール等の極性溶媒に対する吸液量や保液量が著しく高い。特に、電解液の溶媒等を使用されるプロピレンカーボネートやγ-ブチロラクトンなどに関しては、その差は顕著である。

②ポリマー構造を吸収させる溶媒の構造に近づけること

により、トルエンの様な比較的極性の低い有機溶媒に関しても吸液や保液が可能である。

【0079】表2から以下のことが明らかである。

①本発明の非水系ゲル(C1)～(C3)は、比較の非水系ゲル(C'-1)～(C'-8)に比べ、架橋体からなる非水系吸収体の濃度が少量でも、γ-ブチロラクトンやプロピレンカーボネート等の溶媒を含有するゲル強度が高いしっかりしたゲルを作成することができる。

②本発明の非水系ゲル(C1)～(C3)は、比較の非

水系ゲル(C'-1)～(C'-8)に比べ、経変後のゲルの安定性が著しく優れている。

③Liイオン等を含有した本発明の架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなる非水系ゲル(C2)(C3)は、比較の架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなる非水系ゲル(C'-3)～(C'-8)に比べゲルのイオン伝導度が高い。特に、本発明の架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなる非水系ゲル(C3)は、架橋体濃度が低くかつリチウムイオン濃度が高い系においても、ゲル強度が高いしっかりしたゲルを作成できるため、ゲルのイオン伝導度の大幅なアップが可能である。

【0080】表3から以下のことが明らかである。

①本発明の非水系吸収シート(D1)～(D4)は、比較のシート(D'-1)(D'-2)に比べ、プロピレンカーボネートやγ-ブチロラクトン等に比べて著しく吸液量や保液量が高い。特に保液量に関しては、その差は顕著である。

②更に、本発明の非水系吸収シート(D1)～(D4)は、比較のシート(D'-1)(D'-2)に比べ、シートの裏抜け性や裏抜け率が著しく低い。特にポリエチシートをラミネートした不織布を基材として使用した本発明の吸収シート(D3)は、全く裏抜けしない。

【0081】

【発明の効果】本発明の非水系吸収体、非水系吸収シート、非水系ゲル、非水系吸収剤は以下の効果を奏する。

①本発明の架橋体からなる非水系吸収体は、従来の非水系吸収体に比べ、各種の有機溶媒に対する吸液量が著し

く高いことから、極少量の添加で多量の有機溶媒をゲル化させることができる。また、保液量も高いことから、多少の圧力がかかっても、吸液した有機溶媒をはき出すことがない。

②本発明の非水系吸収シートは、従来のシートに比べ、著しく有機溶媒に対する吸液量や保液量が高いため、かつ多少の圧力がかかっても吸液した有機溶媒を殆どはき出すことがないため、シートの厚みやトータル面積が小さくても多量の有機溶媒を短時間で吸液や保液することができる。

③本発明の非水系吸収シートを有機溶媒系電池やコンデンサー等の電解液の漏れ防止シートなどとして使用した場合、極薄い小面積のシートで、多量の有機溶媒を短時間で吸液／保液でき、且つシートの裏抜け性も低いため、電解液等の漏れが生じても、電解液が他の部分を汚染したり、外部に露出したりする恐れがない。

④本発明の架橋体からなる非水系吸収体又は非水系吸収剤と有機溶剤を用いることにより、一体化した非水系ゲルも作成することが可能であるため、固体燃料やゲル電池等のパッケージレスの用途にも充分対応することができる。

⑤更に本発明の非水系ゲルは、架橋体の純分が低くてもゲル強度の高いしっかりしたゲルを作成でき、またリチウムイオン等の多量の電解質を含む系でもゲル化が可能であるため、導電性の高いゲルを作成する事ができる。

⑥その上、架橋体からなる非水系吸収体と有機溶媒からなる非水系ゲルは、長期的にも極めて安定であるため、ゲルが劣化して電解液等が露出する恐れがない。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 08 J 5/24		C 08 J 5/24	
H 01 G 9/02	3 0 1	H 01 G 9/02	3 0 1
9/035		H 01 M 10/40	B
// H 01 M 10/40		C 08 L 101:02	
C 08 L 101:02		H 01 G 9/02	3 1 1

Fターム(参考) 4F070 AA17 AA29 AA30 AA32 AA37
AC40 AE08 GA04 GA06 GC02
HA02 HA04
4F072 AA08 AB29 AB31 AD03 AD09
AG03
4G066 AB05A AB07A AB09D AB10D
AB15A AC13A AC13B AC14A
AC14B AC17A AC17B BA03
BA20 CA04 CA56 DA10 FA07
FA37
4J100 AB07P AJ01P AJ02P AJ08P
AJ09P AL08P AP01P BA33H
BA33P BA58P BA64H BA64P
CA01 CA04 HA31 HA61 JA15
5H029 AJ15 AM00 AM16 CJ02 CJ11
DJ04 EJ11 EJ12 HJ01